

Werk

Titel: Chimia

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?312899653_0003|log4

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

(ACTA F. R. N. UNIV. COMEN. III-2-3, CHIMIA, 1959)

ACTA
FACULTATIS RERUM NATURALIUM
UNIVERSITATIS COMENIANAE

TOM. III

FASC. II—III

CHIMIA

PUBL. III.

7

1959

SLOVENSKÉ PEDAGOGICKÉ NAKLADATELSTVO BRATISLAVA

REDAKČNÁ RADA:

Akad. Jur HRONEC
Prof. Dr. O. FERIANC

Prof. Dr. J. A. VALŠÍK
Prof. Ing. M. FURDÍK

REDAKČNÝ KRUH:

Prof. Dr. M. Dillinger
Doc. Dr. J. Fischer
Doc. Dr. M. Harant
Doc. Dr. A. Huťa
Člen korešp. SAV prof. Dr. M.
Konček
Doc. Dr. J. Májovský

Doc. Dr. L. Korbel
Doc. Dr. M. Kolibiar
Člen korešp. SAV prof. Dr.
L. Pastýrik
Prof. Dr. J. Srb
Prof. Ing. S. Stankoviansky
Doc. Dr. M. Sypták

(ACTA F. R. N. UNIV. COMEN. III-2-3, CHIMIA, 1959)

ACTA
FACULTATIS RERUM NATURALIUM
UNIVERSITATIS COMENIANAE

TOM. III

FASC. II—III

CHIMIA
PUBL. III.

1959

SLOVENSKÉ PEDAGOGICKÉ NAKLADATELSTVO BRATISLAVA

Použitie chromato-polarografickej metódy na analýzu anorganických látok I.

S. STANKOVIANSKY, J. KUBÍN

V š e o b e c n á č a s ť .

Jedna z prvých prác týkajúcich sa polarografického sledovania priebehu chromatografického delenia organických aj anorganických látok je práca K e m u l o v a (1).

Na poli anorganických zlúčenín sa W. K e m u l a venoval problematike delenia niektorých párov iónov o blízkom polvlnovom potenciáli, a to metódou premývacou a frontálnou na kysličníku hlinitom (2).

Pri chromato-polarografickom delení zinku a kobaltu za prítomnosti iných kovov docielil lepšie výsledky frontálnou metódou na okyslenom kysličníku hlinitom (3). Opísal aj veľmi dobré delenie medi a kobaltu na Al_2O_3 premývacou metódou (4).

Chromatografické delenie bežných anorganických zlúčenín na kysličníku hlinitom začalo prácami S c h w a b a a spolupracovníkov (5, 6, 7, 8). Preštudovali chromatografické vlastnosti väčšiny bežných kovov a podľa adsorpcie na kysličníku hlinitom zostavili ich do radu. Tento rad dopĺňal a prepracovával neskoršie sám S c h w a b a j iní autori (9, 10, 11).

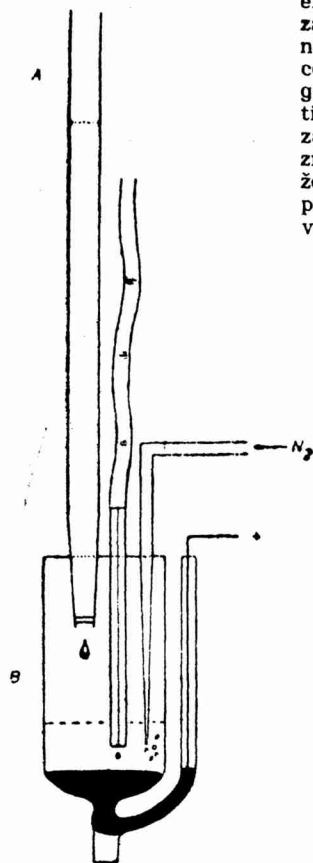
Táto práca je zameraná na niektoré polarografické problémy týkajúce sa súčasného stanovenia anorganických iónov o blízkom polvlnovom potenciáli so zreteľom na praktické použitie (delenie Co, Ni a Co, Zn). V tejto práci sme sa ďalej zamerali na vhodnú separáciu a neskoršie na polarografické stanovenie kovov, ktoré rušia pri polarografických analýzach niektorých bežných zliatin.

A p a r a t ú r a a z a r i a d e n i e .

Experimentálne zariadenie pre plynulé sledovanie priebehu delenia je jednoduché (Obr. 1). Na rozdiel od zariadenia, ktoré používal W. K e m u l a, použili sme polarografickú nádobku väčších rozmerov (70 ml), čo dovolilo vytvoriť vhodné polarografické prostredie (vhodný ústojný roztok, prídavok želatíny a odstraňovanie kyslíka inertným plynom).

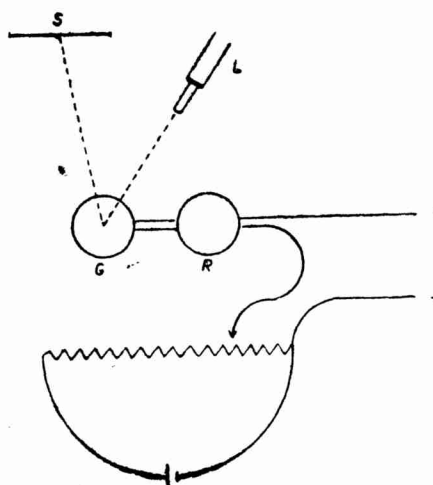
Pri chromatografickom delení a premývaní vhodným rozpúšťadlom začnú jednotlivé zóny postupne vytekať z chromatografickej trubice A do chromato-polarografickej nádoby B, na dne ktorej je ortuť ako anóda a nad ňou je základný elektrolyt.

Priebeh vymývania sledujeme plynule pri konštantnom napätí, ktoré nastavujeme jednoduchým posuvným reostatom, zaradeným ako potenciometer. Vznikajúci prúd meriame citlivým zrkadlovým galvanometrom a jeho výchylku prenášame na vizuálnu stupnicu. Ostatné zariadenie je ako pri polarografe. Po zapojení aparatury ponoríme polarografickú kapiláru do elektrolytu a elektrolyt necháme prebublávať inertným plynom, čím okrem iného napomáhame dokonalé miešanie eluátu s elektrolytom. V minútových alebo väčších intervaloch zaznamenávame výchylku galvanometra. Pri grafickom vyhodnocovaní vynášame závislosť limitného prúdu (úmerného koncentrácii) od času. Delenie pokladáme za ukončené vtedy, keď galvanometer nevykazuje žiadnu stúpajúcu výchylku. Pre kvantitatívne účely premývame adsorbent ďalej a delenie pokladáme za ukončené vtedy, keď výchylka galvanometru začne vplyvom zriedovania elektrolytu klesať. Chromatografické delenie môžeme uskutočniť za normálneho a za zvýšeného tlaku. V tejto práci sme použili zvýšený tlak, a to zvýšený prostredníctvom vodnej vývevy.



Obr. 1.
A chromatografická
trubica B chromato-
polarografická nádob-
ka

Schéma zapojenia:



G galvanometer, R reduktor citlivosti,
L projekčná lamp, S stupnica.

Experimentálna časť.

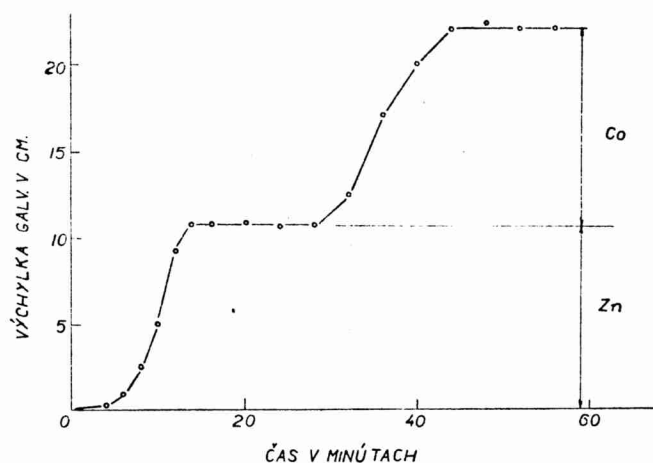
Oddeľovanie zinku od kobaltu.

Chromatografické oddeľovanie zinku od kobaltu má ten význam, že po ich oddelení je polarografické stanovenie každého osobitne veľmi ľahké a presné.

V tejto práci sme sa zaoberali oddeľovaním zinku a kobaltu z vodného aj amoniakálneho prostredia. Oddeľovanie z vodného prostredia nebolo vyhovujúce. Keď sme použili na oddeľovanie roztok amosolí, bolo ich oddeľovanie veľmi dobré a kvantitatívne.

Postup: Po zostavení a zapojení chromato-polarografickej aparatury nastavíme konštantné napätie na 1,6 V. Ako základný elektrolyt sme použili 1N amoniak-amoniak-chloridový ústojný roztok. Do chromato-polarografickej nádoby pridáme 1 ml 5 % roztoku siričitanu a 10 kvapiek 0,5 % želatíny. Do chromatografickej trubice o vnútornom priemere 13 mm a dĺžke 30 cm, na dolnom konci zúženej, sypeme rovnomerne za stáleho potriasania chromatografický kysličník hlinitý (podľa Brockmanna) asi do jednej tretiny trubice. Po upevnení trubice do polarografickej nádoby necháme elektrolyt prebubľávať dusíkom. Potom vpustíme do adsorbčnej náplne pipetkou asi 0,3 ml delenej zmesi pri koncentrácii 1 mg kovu (1 ml roztoku pri vzájomnom pomere zložiek 1:1.) Po vsiaknutí začneme premývať zriedeným amoniakom (1:20). Tým sa obidva kationy menia na rozpustné amokomplexy rozličné pevne adsorbované alkalickým kysličníkom hlinitým. Koncentrácia amoniaku je veľmi dôležitá, lebo koncentrovanejší amoniak pôsobí silne elučne aj na inak pevne viazaný amokomplex kobaltu. Premývanie sme uskutočnili za zvýšeného tlaku. Zvýšený tlak použijeme len vtedy, keď je už chromatogram rozvinutý, čiže keď z adsorbčnej náplne začnú vytekať prvé podiely. Ako prvý začne vytekať zinok, ktorý je v tomto prípade najmenej adsorbovaný. Po jeho vymytí začneme premývať koncentrovanejším amoniakom (1:1).

Pri grafickom zázname dostaneme pekne vyvinutú dvojvlňu (Obr. 2).

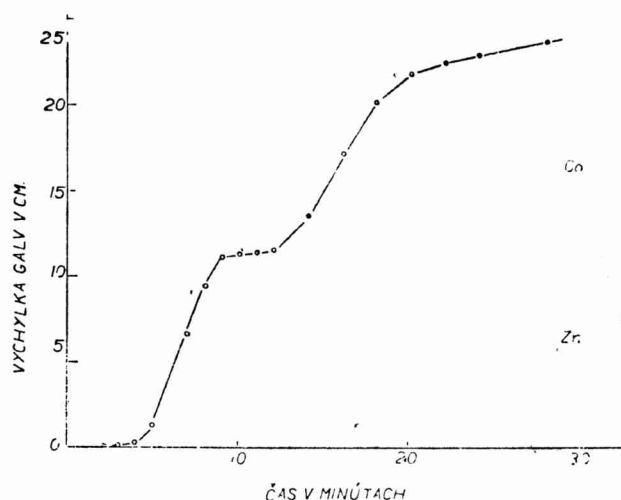


Obr. 2. Záznam oddeľovania zinku od kobaltu premývacou metódou na kysličníku hlinitom.

Oddeľovanie zinku od kobaltu premývacou metódou bolo možné ešte pri pomere $Zn : Co = 100 : 1$ a $1 : 50$.

Oddeľovať zinok od kobaltu bolo možné aj frontálnou metódou. Vtedy na stĺpec adsorbentu lejeme stále ten istý delený roztok. Prvý začne z trubice vytekať zinok. Chvíľu vyteká sám a potom sa k nemu pripojí kobalt.

Ako v predošlom prípade, aj tu sme na oddeľovanie použili vodný amoniakálny roztok zinku a kobaltu (obr. 3).



Obr. 3. Záznam oddeľovania zinku od kobaltu frontálnou metódou.

Na oddeľovanie zinku od kobaltu frontálnou metódou sme použili smes roztokov solí týchto kovov pri pomere zložiek 1:1 a celkovej koncentrácii 1mg/1ml.

Oddeľovanie zinku od medi.

Polarografické stanovenie zinku za prítomnosti väčších množstiev medi je obťažné a nepresné. Meď sa vylučuje pri pozitívnejších potenciáloch a jej nadbytok ruší stanovenie zinku, hoci v polvlnových potenciáloch zinku a medi je značný rozdiel.

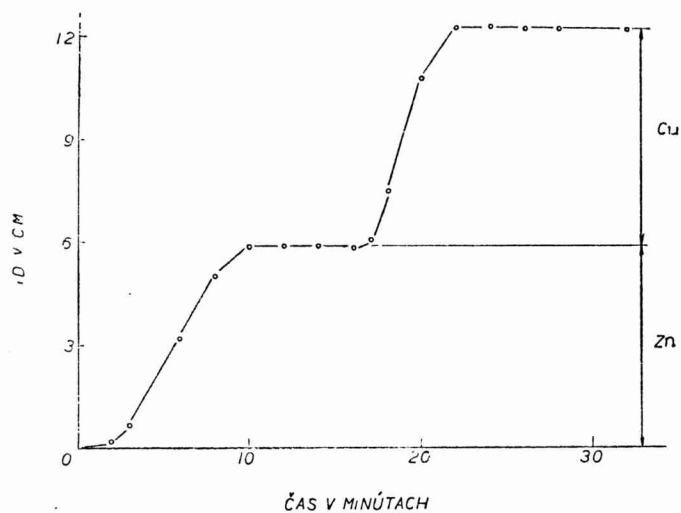
Pri oddeľovaní zinku od medi z vodného neutrálneho alebo slabo kyslého prostredia je najviac adsorbovaná meď. Zinok pri premývaní vodou začne pomerne ľahko vytekať z adsorbentu. Po jeho kvantitatívnom vymytí premyjeme meď zriedeným amoniakom (1:3), čím sa meď mení na rozpustý amokomplex (Obr. 4).

Zistili sme, že delenie je dobré ešte pri pomere:

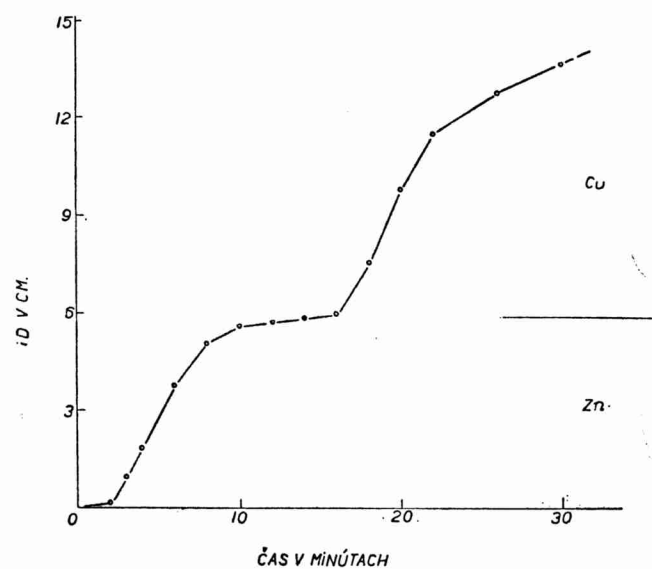
Zn : Cu = 1 : 50 a

Zn : Cu = 50 : 1

Je prirodzené, že pri pomere 1 : 50 musíme použiť také množstvo delenej zmesi, aby koncentrácia látky, ktorá je v menšine, stačila na vytvorenie merateľnej výchylky. Najmä v tomto prípade sa premývací metóda ukázala veľmi výhodnou. Pri použití tejto metódy bolo možné rozdeliť (a delenie polarograficky sledovať) ešte 0,03 ml zmesi pri pomere zložiek 1:1 a pri celkovej koncentrácii 1 mg kovu/1 ml roztoku.



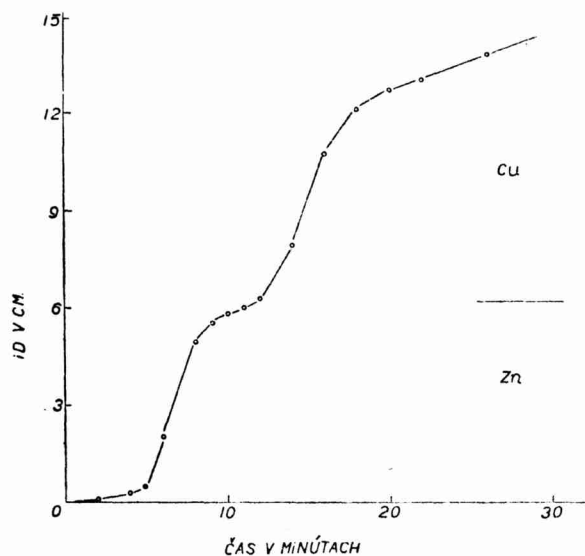
Obr. 4. Záznam oddeľovania zinku od medi premývacou metódou na kysličníku hlinitom za zvýšeného tlaku. Delené množstvo 0,1 ml, Zn:Cu=1:1.



Obr. 5. Záznam oddeľovania zinku od medi frontálnou metódou z vodného prostredia

V tomto aj v predošlom delení použili sme na prípravu roztokov kryštalické sírany týchto kovov.

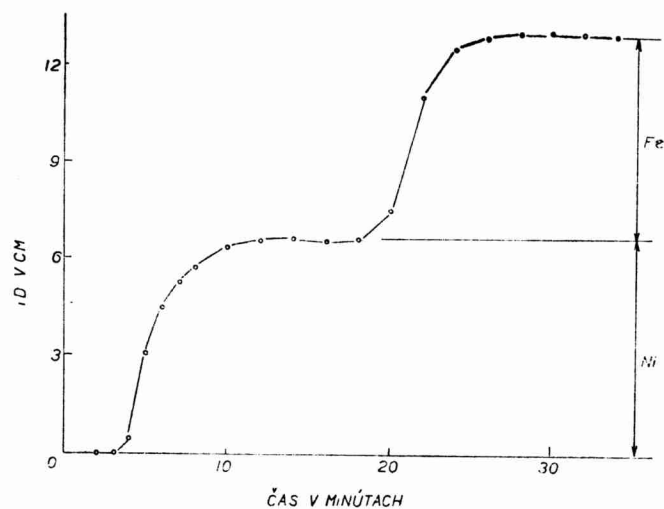
Na oddeľovanie zinku od medi frontálnou metódou sme použili vodný neutrálny roztok ich solí. Oddelovať zinok od medi možno však aj z amoniakálneho prostredia. V obidvoch prípadoch bolo delenie dobré a uskutočnili sme ho na chromatografickom aj na prečistenom kysličníku hlinítom. Pri obidvoch deleniach nenašli sme podstatnejšieho rozdielu medzi delením na chromatografickom a technickom kysličníku hlinítom. Pri delení z vodného prostredia bola medzi čelami zón väčšia vzdialenosť (Obr. 5) ako pri delení ich amokomplexov (Obr. 6).



Obr. 6. Záznam oddeľovania zinku od medi frontálnou metódou z amoniakálneho prostredia.

Oddeľovanie niklu od železa.

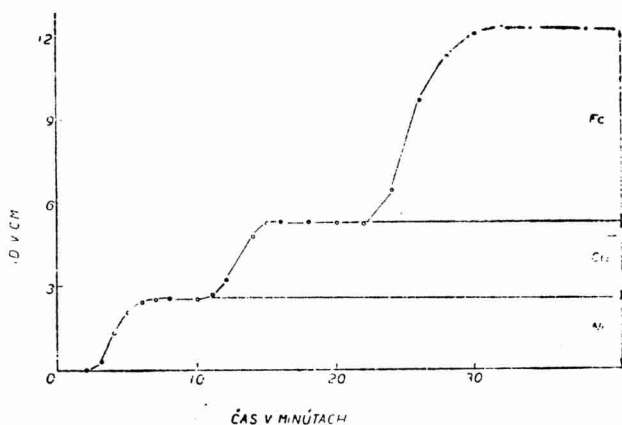
Priame polarografické stanovenie niklu za prítomnosti nadbytku železa je nespoľahlivé. Na oddeľovanie niklu od železa je najvhodnejšie, neutrálne alebo slabé kyslé prostredie, lebo v tomto prostredí je železo veľmi pevne adsorbované. Na rozdiel od predošlých delení použili sme tu prerušený polarografický záznam v dvoch oddelených chromato-polarografických nádobkách. Pre nikel sme volili amoniakálny ústojný roztok a pre železo 1N oxalát sodný. Po adsorpcii delenej zmesi sme nikel vymyli destilovanou vodou a po premenení polarografických nádobiek s elektrolytom sme železo vytesnili 2N HCl (Obr. 7).



Obr. 7. Záznam oddeľovania niklu od železa premývacou metódou.

Pri tomto delení použili sme zmes, ktorá obsahovala 1 mg kovu/1 ml pri pomere zložiek 1:1.

Pri oddeľovaní niklu od železa za prítomnosti medi je najviac adsorbované železo, potom meď a najmenej nikel. V tomto prípade sme veľmi výhodne použili slabý kyslý roztok (0,1 ml). Nikel vymývame vodou, po jeho vymytí začneme premývať zriedeným amoniakom. Meď sa zmení na rozpustný amokomplex a železo sa vyzráža hneď na mieste štartu ako hydroxyd. Meď vymývame ďalej amoniakom a napokon železo uvoľníme 2N HCl a vymyjeme do druhej polarografickej nádoby (Obr. 8).



Obr. 8. Záznam oddeľovania niklu, medi a železa premývacou metódou na kysličníku hlinitom. Pomer zložiek 1:1:2 v prospech železa.

Pri použití väčších delených objemov podarilo sa nám delenie ešte pri pomere:

$$\begin{aligned}\text{Ni} : \text{Cu} : \text{Fe} &= 1:50:100 \text{ a} \\ \text{Ni} : \text{Cu} : \text{Fe} &= 50:1:1\end{aligned}$$

Pri oddeľovaniach trojmocného železa od iných katiónov sme pozorovali jeho neobyčajnú affinitu k alkalickému kyslíčníku hlinitému.

Sme toho názoru, že sa pritom uplatňuje okrem adsorpcie aj chemisorpcia a čiastočné viazanie na hlinitanové aktívne centrá. Tento jav nám dovolil vypracovať takmer všeobecnú metodiku separácie solí železa trojmocného, z rôznych systémov.

Časť kvantitatívna.

Opísaná chromato-polarografická metóda nám podáva presný a spoľahlivý obraz priebehu delenia, ale o kvantitatívnom zložení nehovorí takmer nič.

Vplyvom neprestajného zriedovania elektrolytu počas delenia odpadá možnosť použiť štandardný prídavok a tak aj presné kvantitatívne polarografické stanovenie. Veľmi dobré polarografické kvantitatívne stanovenie zložiek zmesí sme dosiahli po orientačnom chromato-polarografickom delení, pri ktorom si zistíme len podmienky dobrého delenia. Ďalej sme delenie uskutočnili bez polarografického záznamu, so známym objemom deleného roztoku, pričom sme jednotlivé zóny zachytávali osobitne do odmeriek, ktoré sme dopĺňovali na známy objem. Pri tomto kvantitatívnom vyhodnocovaní delili sme väčšie objemy, pretože okrem polarografického kvantitatívneho stanovenia kontrolovali sme rozbor aj inými metódami.

Rozbor mosadze.

Mosadz je zliatina medi a zinku v rôznych pomeroch obsahuje obyčajne 2–40 % zinku. Polarografický rozbor mosadze, ktorá obsahuje nad 80 % medi je už nepresný. V tomto prípade sme výhodne použili chromatografickú separáciu medi od menšieho množstva zinku.

Postup: Odvážime presne 1 g mosadzných stružlín a v kadičke ich rozpustíme v 30 ml kys. dusičnej. Ďalej postupujeme tak, aby roztok obsahoval čo najmenej prebytočných kyselín, čo uskutočnime viacnásobným odparovaním do sucha na pieskovom kúpeli. Roztok kvantitatívne odfiltrujeme do 100 ml odmerky a doplníme po značku. Z tohto roztoku odoberáme známe množstvá na rozbor a chromatografické delenie.

Tak gravimetrickým rozborom sme našli tieto hodnoty:

Nerozpustný zvyšok:	0,42 %
+ kys. metacínitá	
Cu :	84,57 %
Zn :	14,74 %
	<u>99,73</u>

Po tomto orientačnom rozbere uskutočnili sme chromatografické delenie 10 ml roztoku na kyslíčníku hlinitom v trubici 18 mm širokej a 40 cm dlhej pri zvýšenom tlaku. Zinok vymývame asi 25 minút (10 ml eluátu) a potom sa v ďalšej kvapke výtoku pre-

svedčíme o neprítomnosti zinku feroxyanidom draselným. Zinok vymývame do 50 m. odmerky, ktorú po jeho úplnom vymytí doplníme po značku destilovanou vodou. Meď vymyjeme z adsorbentu zriedeným amoniakom tak isto do odmerky. Z týchto roztokov sme odoberali časť a zinok aj meď sme stanovili elektroanalyticky.

Ďalej sme z odmeriek odobrali po 1 ml a zinok i meď sme stanovili polarograficky, metódou dvojitého štandardného prídavku v amoniakálnom pufri. Takýmto stanovením zložiek pred rozdelením a po chromatografickom rozdelení sme zistili, že pri delení nenastali podstatnejšie straty zložiek.

Stanovenie je zaťažené prípustnou polarografickou chybou. Prehľad výsledkov stanovenia gravimetricky, elektroanalyticky aj polarograficky uvádzame v tabuľke I.

Tabuľka I.

Stanovenie	meď v %	zinok v %
vážkové	84,57	14,74
elektrolýza	84,62	14,79
polarograf.	84,21	14,32
priemer	84,46	14,61

Z á v e r.

V tejto práci sme sledovali chromato-polarografické oddeľovanie dvojíc zinku a kobaltu, zinku a medi, niklu a železa a trojice niklu, medi a železa premývacou a frontálnou metódou na alkalickom kyslíčniku hlinítom za účelom ich osobitného nerušeného polarografického stanovenia, čo sme prakticky použili pri rozbere niektorých zliatin medi. Pri rozbere mosadze bolo zistené, že na adsorbente nenastávajú podstatnejšie straty a polarografické stanovenie menej ušľachtilej zložky (zinku) v prítomnosti nadbytku ušľachtilejšej zložky (medi) sa dá uskutočniť pohodlnejšie a presnejšie.

Literatúra

1. Kemula W., Roczn. Chem. 26,281 (1952).
2. Kemula W., Roczn. Chem. 26,641 (1952).
3. Kemula W., Roczn. Chem. 26,645 (1952).
4. Kemula W., Roczn. Chem. 26,285 (1952).
5. Schwab G. M., Jockers, Angew. Chem. 50,546 (1937).
6. Schwab G. M., Dattler G., Angew. Chem. 50,691 (1937).
7. Schwab G. M., Ghosch A. N., Angew. Chem. 52,666 (1939).
8. Schwab G. M., Issidoridis A., Z. Physik. Chem. B 53,1 (1942).
9. Gapon E. N., Gapon T. B., Ž. anal. chem. 3,203 (1948).
10. Schwab G. M., Disc. Faraday Soc., No 7,170 (1949).
11. Sacconi L. Disc. Faraday Soc. No 7,173 (1949).

Do redakcie dodané 5. VI. 1958

Применение хромато-полярографического метода к анализу аноrganических веществ I.

С. Станковянский, Кубин И.

Выводы

В этой работе исследовалось хромато-полярографическое деление смесей двух элементов цинка и кобальта, цинка и меди, никеля и железа и смеси трех элементов никеля, меди и железа проточным и фронтальным методами на щелочной окиси алюминия с целью их полного разделения и дальнейшего аналитического определения полярографическим методом, что было практически применено при анализе некоторых сплавов меди. При анализе латуни было определено, что на адсорбенте не возникают заметные потери и что полярографическое определение менее благородного компонента (цинка) в присутствии избытка более благородного компонента (меди) возможно провести более удобно и точно.

Anwendung der chromato-polarographischen Methode bei der Analyse anorganischer Stoffe (I).

S. Stankoviansky, J. Kubin

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit untersuchten die Autoren die chromato-polarographische Trennung der Zweimetalllegierungen, Zink und Kobalt, Zink und Kupfer, Nickel und Eisen, und der Dreimetalllegierung Nickel, Kupfer und Eisen, u. zw. mittels der Methode des flüssigen Chromatogramms und der Methode der Frontalanalyse auf alkalischem Aluminiumoxyd zwecks deren gesonderter und ungestörter polarographischer Bestimmung. Diese Analyse hat bereits bei einigen Kupferlegierungen praktische Anwendung gefunden. Bei der Analyse von Messing wurde festgestellt, dass am Adsorbens keine wesentlicheren Verluste eintreten und dass die polarographische Bestimmung des weniger edlen Bestandteils (Zink) in Gegenwart eines Überschusses des edleren Bestandteils (Kupfer) bequemer und genauer durchgeführt werden kann.

Použitie chromato-polarografickej metódy na analýzu anorganických látok II.

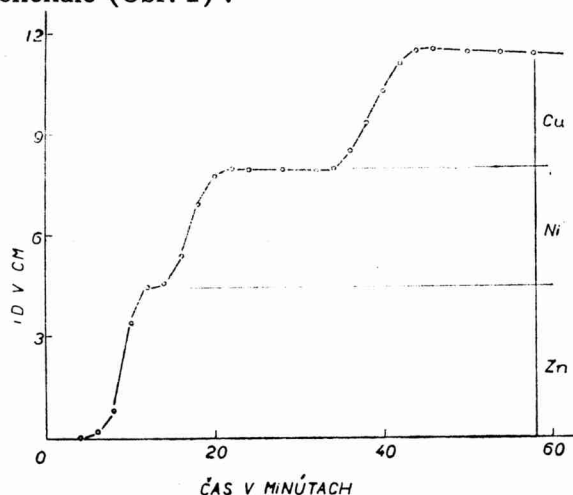
S. STANKOVIANSKY, J. KUBÍN

Táto práca je zameraná na chromato-polarografické delenia ďalších katiónov polarograficky bez predchádzajúceho delenia obťažne stanovitelných a nadväzuje na literárnu a všeobecnú časť predošlej práce.

Oddeľovanie niklu a zinku od železa a medi.

Oddeliť železo a meď ako látky rušiacie pri polarografickom stanovení niklu a zinku je výhodné.

Zapojenie a zostavenie chromato-polarografickej aparatury je totožné so zapojením v predošlej práci. Zo systému zinok, nikel, železo a meď z neutrálneho alebo slabokyslého prostredia je najviac adsorbované železo a meď. Zinok a nikel pri premývaní vodou vyteká z adsorbentu hneď v prvých podieloch. Po jeho kvantitatívnom vymytí do polarografickej nádoby, v ktorej je amoniakálny ústojný roztok použili sme na vymytie medi amoniakom zriedeným 1:3. Pri delení tejto skupiny je oddeľovanie zinku od niklu nedokonalé (Obr. 1).



Obr. 1. Záznam oddeľovania zinku, niklu a medi premývacou metódou na kysličníku hlinitom za zvýšeného tlaku.

Pre kvantitatívne účely nepočítame s oddelením zinku od niklu, ale ich zachytávame ako spoločnú zónu a uspokojujeme sa z oddelením zóny zinku a niklu od železa, medi. Zistili sme, že aj za prítomnosti veľkého množstva železa a medi je oddelenie zinku a niklu pomerne dobré, keď tvorí zinok aspoň 80 % sumy zinku a niklu. Keď nám ide aj o stanovenie železa, vymyjeme ho 2N HCl a stanovíme v oxaláte sodnom. Na prípravu delenej zmesi použili sme príslušné sírany týchto kovov, a to tak, že delený roztok obsahoval 1 mg kovu/1 ml pri pomere zložiek:

$$\text{Zn:Ni:Cu:Fe} = 1:1:1:1$$

Delenie bolo dobré ešte pri pomere:

$$\text{Zn:Ni:Cu:Fe} = 1:2:100:100$$

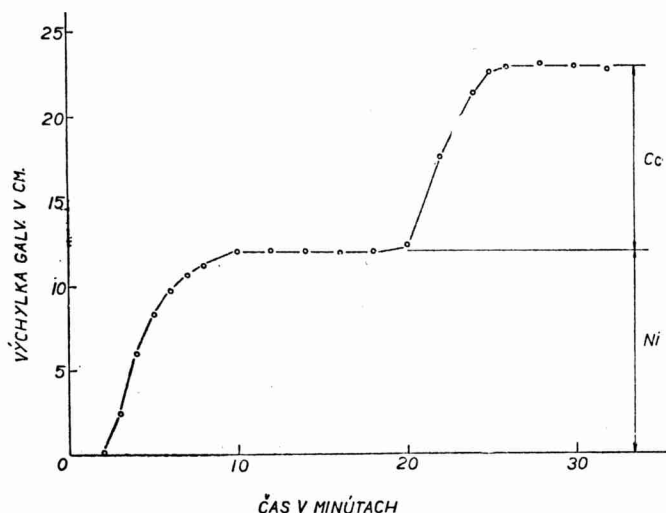
Oddelenie niklu od kobaltu.

Polarografické stanovenie niklu a kobaltu popri sebe, najmä keď je jedného nadbytok, je pre ich pomerne blízke polvlnové potenciály obťažné a nepresné.

Stanovenie niklu diacetyldioxímom za prítomnosti veľkého nadbytku kobaltu je tak isto nespoľahlivé. Po ich oddelení je polarografické aj váhové stanovenie presné. Pri ich oddelení sme využili veľkú adsorpčnú afinitu rozpustného amokomplexu kobaltu ku kysličníku hlinitému.

Delenú zmes najprv premeníme prídavkom amoniaku na amosoli, ktoré podrobíme deleniu. Naadsorbované kovy premývame veľmi slabým amoniakom 1 : 50, pričom vytečie málo adsorbovaný amokomplex niklu. Delenie sledujeme polarograficky. Pevne viazaný kobalt vymyjeme koncentrovanejším amoniakom 1:1.

Chromato-polarografický záznam vyzerá potom takto: (Obr. 2).

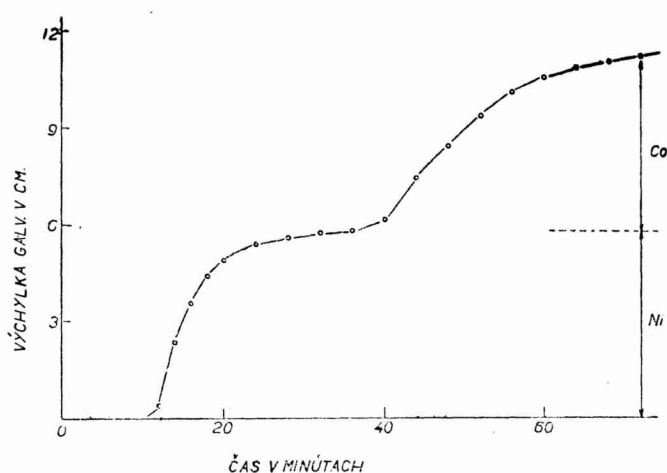


Obr. 2. Záznam oddelenia amosolí niklu od kobaltu premývacou metódou.

Pri použití opísanej premývacej metódy oddeľovania niklu od kobaltu podarilo sa nám rozdeliť a stanoviť ešte 0,03 ml delenej zmesi pri pomere zložiek 1:1. Keď sme použili 0,5 ml delenej zmesi, delenie bolo dobré ešte pri pomere:

$$\begin{aligned}\text{Ni} : \text{Co} &= 1 : 150 \\ \text{Ni} : \text{Co} &= 100 : 1\end{aligned}$$

Oddeľovať nikel od kobaltu možno aj frontálnou metódou pri použití roztoku, ktorý obsahuje 1 mg kovu/1 ml roztoku (Obr. 3).

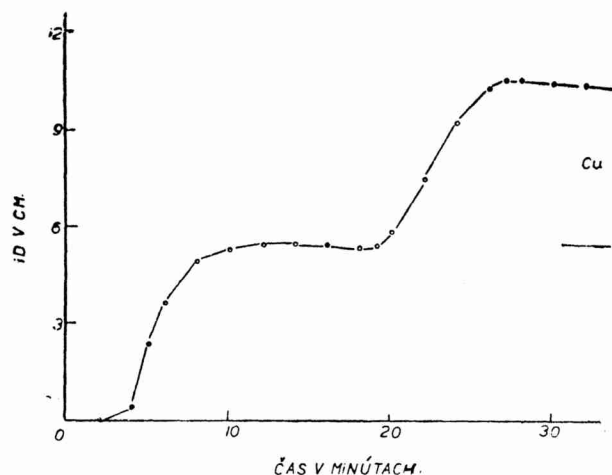


Obr. 3. Záznam oddeľovania amosolí niklu od kobaltu frontálnou metódou na kysličníku hlinitom.

Oddeľovanie niklu od medi.

Chromato-polarografické oddeľovanie niklu od medi má význam pre polarografické stanovenie niklu za prítomnosti nadbytku medi, keď sa vo veľkej miere uplatňujú jej rušivé účinky. Po kvantitatívnej separácii medi je polarografické stanovenie ľahké. Pri vypracovávaní chromato-polarografického oddeľovania niklu od medi sme prihliadali na praktické použitie tejto metódy pri analýzach niektorých zliatin. Podobne ako pri kvantitatívnom vážkovom stanovení niklu diacetyldioxímom za prítomnosti kobaltu je stanoveniu niklu na závalu aj veľký nadbytok medi. Po oddelení niklu od medi sú tieto ťažkosti odstránené. Oddelenie niklu od medi vo forme ich amosolí sa neosvedčilo. Zistili sme, že delenie je dokonalé a kvantitatívne z neutrálneho alebo slabo kyslého roztoku (HCl , HNO_3).

Za takýchto podmienok je najviac adsorbovaná meď. Pri premývaní vodou z adsorbentu vymyjeme nikel. Po jeho vymytí začneme pevne adsorbovanú zónu medi premývať amoniakom (Obr. 4).



Obr. 4. Záznam oddeľovania niklu od medi premývacou metódou na kysličníku hlinitom.

Oddeľovali sme pri zvýšenom tlaku. Ako základný elektrolyt sme použili 1N amoniakálny ústojný roztok. Najmenšie množstvo, ktoré sa dalo ešte dobre deliť bolo 0,03 ml pri pomere zložiek 1:1 a pri celkovej koncentrácii 1 mg kovu/1 ml.

Delenie bolo dobré ešte pri pomere:

$$\text{Ni} : \text{Cu} = 1:200 \text{ a}$$

$$\text{Ni} : \text{Cu} = 50:1$$

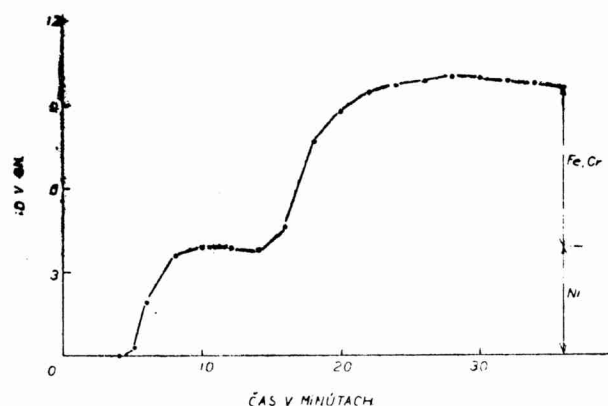
Oddeľovanie niklu od medi frontálnou metódou bolo možné z vodného aj z amoniakálneho prostredia. Oddeľovanie z vodného prostredia bolo o poznanie lepšie, pretože meď vo vodnom roztoku je pevnejšie adsorbovaná ako jej amokomplex.

Opísanú chromato-polarografickú metódu oddeľovania niklu od medi sme s úspechom použili na kvantitatívnu polarografickú analýzu niektorých zliatin medi a niklu.

Oddeľovanie železa a chrómu od niklu.

Ako sa spomínalo pri predošlých deleniach, je polarografické stanovenie niklu za prítomnosti nadbytku železa nespoľahlivé. V systéme železo, chróm a nikel sa pri polarografickom stanovení niklu uplatňuje aj rušivý vplyv chrómu. Aj pri klasických stanoveniach niklu je veľmi výhodné, ba v niektorých prípadoch nevyhnutné odstrániť veľké množstvo železa a chrómu.

Pri delení tejto trojice kationov použili sme vodný slabo kyslý roztok, lebo v ňom je najpevnejšie viazané železo a chróm. Pri premývaní vodou vymyjeme nikel do chromato-polarografickej nádoby s amoniakálnym ústojným roztokom. Po jeho vymytí vymyjeme železo a chróm ako spoločnú zónu 2N HCl. Celé delenie a vymývanie sledujeme polarograficky v dvoch oddelených nádobkách (Obr. 5).



Obr. 5. Záznam oddeľovania niklu od železa a chrómu premývacou metódou.

Zónu železa a chrómu sme zachytávali do nádoby s 1N Na_2SO_4 bez prídavku siričitanu.

Toto delenie, ako aj všetky predchádzajúce, uskutočnili sme za zvýšeného tlaku. Spoločne separovanú zónu železa a chrómu sa chromatograficky deliť neosvedčilo. Pri použití premývacej metódy sa dalo rozdeliť ešte 0,03 ml zmesi (na 12 g adsorbentu) pri pomere zložiek 1:1:1 a koncentrácii 1 mg/1 ml.

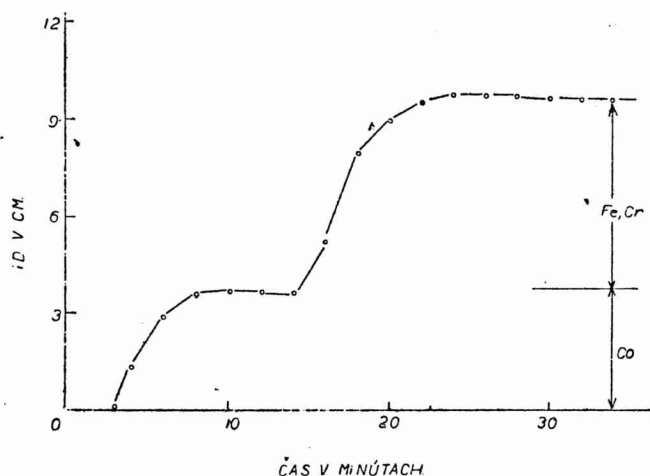
Pomer zložiek sa vhodne upraví pri použití väčšieho množstva zmesi. Tak napr. pri delení 1 ml zmesi delenie bolo zreteľné ešte pri pomere:

$$\begin{aligned}\text{Fe} : \text{Cr} : \text{Ni} &= 100 : 100 : 1 \\ \text{Fe} : \text{Cr} : \text{Ni} &= 1 : 1 : 100 \\ \text{Fe} : \text{Cr} : \text{Ni} &= 1 : 100 : 1\end{aligned}$$

Z tohto vyplýva možnosť vhodnej separácie železa a chrómu od niklu pri analýzach niektorých špeciálnych ocelí.

Oddeľovanie železa a chrómu od kobaltu.

O polarografickom stanovení kobaltu za prítomnosti nadbytku železa a chrómu platí to isté ako pri polarografickom stanovení niklu za prítomnosti tých istých katiónov. Pri oddeľovaní železa a chrómu od kobaltu z amoniakálneho prostredia, v ktorom sa kobalt premení na rozpustný, pevne viazaný amokomplex, je železo a chróm tiež pevne viazané ako hydroxyd. V tomto prípade je tu možnosť elúcie kobaltu koncentrovaným amoniakom, ale pritom aj chróm môže prejsť do eluátu. Veľmi dobré delenie sme dosiahli zo slabého kyslého prostredia. Tu je pevne adsorbované železo a chróm, kým kobalt ľahko vymyjeme vodou. Aj v tomto prípade stanovíme železo a chróm spoločne (Obr. 6).



Obr. 6. Záznam oddeľovania kobaltu od železa a chrómu premývacou metódou.

Oddeľovanie železa a chrómu od kobaltu bolo dobré na chromatografickom aj technickom kysličníku hlinitom. Premývacou metódou delenia podarilo sa nám rozdeliť (a delenie polarograficky sledovať) ešte 0,03 ml zmesi pri pomere zložiek 1:1:1 a celkovej koncentrácii 1 mg/1 ml. Delenie za zvýšeného tlaku trvalo okolo 35 minút.

Na rozdiel od niklu pre kobalt nie je už pomer zložiek taký priaznivý:

$$\text{Fe} : \text{Cr} : \text{Co} = 100 : 100 : 50$$

Väčšie množstvo kobaltu je už na závalu deleniu. Separácia kobaltu od železa a chrómu je vhodná aj na analýzu niektorých ocelí, v ktorých nie je viac ako 20 % kobaltu.

Časť kvantitatívna.

Na záver tejto práce uvádzame rozbery niektorých zliatin. Zložky týchto zliatin sú totožné s kovmi, ktoré boli chromato-polarograficky delené v predošlej a v tejto práci. Po prevedení zliatiny do roztoku uskutočníme delenie ako v predošlej práci. Podotýkame, že na vlastné polarografické stanovenie zložiek zliatiny stačí použiť niekoľko mg zliatiny.

Rozbor surovej hutníckej medi.

Surová hutnícka meď obsahuje asi 94-97 % medi, 0,2-2 % železa, 0,4-1 % niklu, niečo arzénu a stopy striebra a zlata. V tejto práci sme sa zamerali na stanovenie medi, železa a niklu.

Surovú hutnícku meď rozpúšťame v kyseline dusičnej za tepla. Roztok odparíme do sucha, pridáme 50 ml vody a znova odparíme. Odparok rozpustíme v 50 ml vody a prípadný nerozpustný zvyšok odfiltrujeme. Filtrát doplníme vodou na 100 ml. Množstvo rozpúšťanej zliatiny sa riadi percentuálnym zložením. Najvýhodnejšie je použiť asi 1g na 100 ml roztoku.

Z tohto roztoku sme odobrali 20 ml a vykonali gravimetrický rozbor. Potom z pôvodného roztoku sme odobrali 10 ml a chromatograficky rozdelili v trubici 18 mm širokej a 40 cm dlhej za zvýšeného tlaku na chromatografickom kysličníku hlinitom (pozri delenie niklu a železa za prítomnosti medi v predošlej práci na strane 7). Po rozdelení zložiek odoberieme z každej zložky menší objem a zložku stanovíme inou metódou. Tak železo sme stanovili titračne manganistanom draselným. Nikel sme stanovili tiež titračne komplexónom III. Meď sme stanovili elektroanalyticky a polarograficky sme stanovili meď a nikel metódou štandardného prídavku v amoniakálnom ústajného roztoku. Získané výsledky sme zostavili do tabuľky II.

Tabuľka II.

Stanovenie	meď v %	nikel v %	železo v %
vážkové titračné elektrolýza polarograf.	96,48	1,83	1,07
	96,87	1,90	0,98
	96,51	1,82	1,03

Chromatografické oddeľovanie týchto kovov sa osvedčilo pri tých rozboroch, kde niklu nebolo nad 5 %. Z tabuľky vidíme, že hodnoty získané polarografickým stanovením sú o niečo nižšie ako hodnoty získané vážkovým a titračným stanovením.

Rozbor podvojných zliatin Cu – Ni.

Podvojné zliatiny typu Cu-Ni sa používajú na výrobu odporových drôtov, ventilov, mincí a termočlánkov. Ide tu o čisté zliatiny, v ktorých prípadné iné stopové prvky prišli do zliatiny len znečistenou surovinou. Pri chromatografickom delení roztokov tejto zliatiny, využívame veľkú adsorpčnú afinitu ku kysličníku hlinitému. (str. 3).

Postup: Asi 1 g zliatiny rozpustíme v kyseline dusičnej. Po rozpustení niekoľkonásobným odparovaním do sucha zbavíme roztok prebytočných kyselín. Odparok rozpustíme vo vode, prefiltrujeme a doplníme do 100 ml.

Z tohto roztoku sme odobrali 20 ml a vykonali gravimetrický rozbor. S 10 ml roztoku vykonáme chromatografické delenie ako je opísané na strane 4. Z oddelených roztokov stanovili sme meď elektroanalyticky. Nikel sme stanovili titračne komplexónom III. Polarografické stanovenie oboch sme uskutočnili v amoniakálnom pufrí. Z tabuľky III. je zrejmé, že pri chromatografickom delení nenastali podstatnejšie straty zložiek na kysličníku hlinitom.

Tabuľka III.

Stanovenie	meď v %	nikel v %
vážkové	74,92	25,12
elektrolýza	74,97	
titračné		24,98
polarograf.	74,76	25,18

Ďalšia zliatina, ktorej rozbor sme vykonali, je tak isto zliatina medi a niklu ale obsahuje až 98 % medi. Pri chromato-polarografickom rozbere takejto zliatiny obzvlášť dobre sa uplatní chromatografické rozdelenie, lebo pre veľký obsah medi je priame polarografické stanovenie veľmi ťažké a nepresné. Pri polarografickom rozbere tejto zliatiny sme už v oddelených roztokoch našli tieto výsledky:

97,64 % Cu a
2,11 % Ni

Z á v e r

V práci je opísaná chromato-polarografická metóda oddeľovania niklu, zinku a kobaltu od železa, chrómu a medi premývacou a frontálnou metódou na kyslíčniku hlinítom za zvýšeného tlaku. Metóda je vypracovaná pre polarografické stanovenie niklu, zinku a kobaltu, a to každého osobitne bez rušivých vplyvov železa, chrómu a medi. Delenie bolo vypracované pre rozbor niektorých zliatin medi a niklu. Pri rozbere surovej hutníckej medi bolo zistené, že chromatografické delenie je kvantitatívne a polarografické stanovenie oddelených zložiek (niklu) bez prítomnosti veľkého nadbytku medi je presnejšie ako priame polarografické stanovenie.

Do redakcie dodané 5. V. 1958.

веществ II.

Применение хромато-полярографического метода к анализу аноrganических

С. Станковянский, Кубин И.

Выводы

В работе описан хромато-полярографический метод деления никеля, цинка и кобальта от железа, хрома и меди проточным и фронтальным методами на окиси алюминия при повышенном давлении. Метод разработан для полярографического определения никеля, цинка и кобальта в отдельности без мешающих влияний железа, хрома и меди. Деление было разработано для анализа некоторых сплавов меди и никеля. При анализе сырой металлургической меди было определено, что хроматографическое деление является количественным а полярографическое определение отдельных компонентов (никеля) без присутствия великого избытка меди точнее чем при прямом полярографическом определении.

Anwendung der chromato-polarographischen Methode bei der Analyse anorganischer Stoffe (II)

S. Stankoviansky, J. Kubin

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit beschreiben die Autoren die chromato-polarographische Methode der Trennung von Nickel, Zink und Kobalt von Eisen, Chrom und Kupfer mittels der Methode des flüssigen Chromatogramms und der Methode der Frontalanalyse auf Aluminiumoxyd unter erhöhtem Druck. Diese Methode wurde für die polarographische Bestimmung von Nickel, Zink und Kobalt ausgearbeitet, u. zw. für die Bestimmung jedes dieser Metalle gesondert und ohne störende Einflüsse von Eisen, Chrom und Kupfer. Diese Trennungsmethode wurde für die Analyse einiger Legierungen des Kupfers und Nickels ausgearbeitet. Bei der Analyse rohen Hüttenkupfers wurde festgestellt, dass die chromatographische Trennung quantitativ ist und dass die polarographische Bestimmung der abgetrennten Bestandteile (Nickel) ohne Anwesenheit eines grossen Überschusses von Kupfer genauer ist, als die direkte polarographische Bestimmung.

Použitie chromato-polarografickej metódy na analýzu anorganických látok III.

S. STANKOVIANSKY, J. KUBÍN

V tejto práci sa zaoberáme oddeľovaním chrómu a jeho separáciou od iných katiónov, z ktorými sa poväčšine vyskytuje v niektorých bežných zliatinách.

Oddeľovanie chrómu od kobaltu.

Vodný neutrálny alebo slabo kyslý roztok chromitých solí má podobné chromatografické vlastnosti ako roztok solí železitých. Máme tu na mysli jeho veľkú adsorpčnú afinitu ku kysličníku hlinitému. Túto jeho vlastnosť sme využili na chromatografickú separáciu od radu iných katiónov. Pri oddeľovaní chrómu od kobaltu z vodného prostredia je najviac adsorbovaný chróm a kobalt pri vymývaní vodou vyteká z adsorbentu už v prvých podieloch eluátu. Na delenie sme použili chromatografický kysličník hlinitý (12 g). Ako základný elektrolyt pre kobalt bol použitý 1N amoniakálny ústojný roztok pre chróm 1N Na_2SO_4 . Počas celého premývania bol použitý zvýšený tlak. Celé delenie a vymývanie kobaltu (vodou) a chrómu (2N HCl) je dobré a kvantitatívne (Obr. 1).

Pri dodržaní pracovných podmienok podarilo sa nám rozdeliť ešte 0,03 ml delenej zmesi pri pomere zložiek 1:1 a celkovej koncentrácii 1 mg kovu/1 ml.

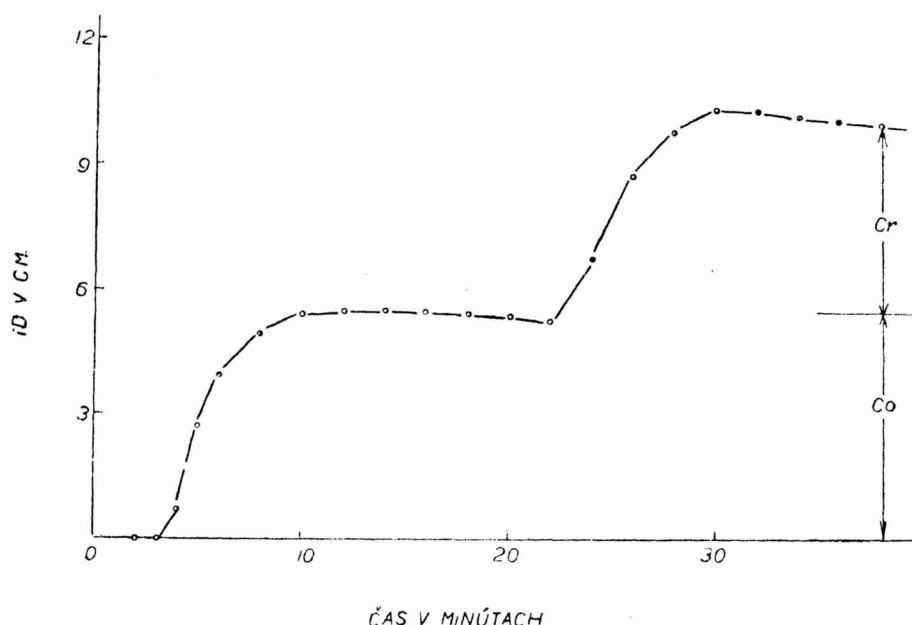
Keď sme použili 2 ml roztoku, delenie bolo dobré ešte pri pomere:

$$\text{Cr} : \text{Co} = 100 : 1 \text{ a}$$

$$\text{Cr} : \text{Co} = 1 : 100$$

Premývacou metódou podarilo sa nám deliť ešte menšie množstvá. Na menšom množstve adsorbentu (1 g) podarilo sa rozdeliť 0,003 ml zmesi. Pri tomto delení použili sme menšiu polarografickú nádobku (na 5 ml).

Frontálnej metóde delenia sme pre malé praktické použitie nevenovali pozornosť. Opísaná chromato-polarografická metóda oddeľovania chrómu od kobaltu sa dá použiť pri rozbere niektorých ocelí, ktoré obsahujú veľa železa a chrómu a menej kobaltu a niklu. Pri niektorých oddeľovaniach



Obr. 1. Záznam oddeľovania chrómu od kobaltu premývacou metódou na kysličníku hlinítom za zvýšeného tlaku.

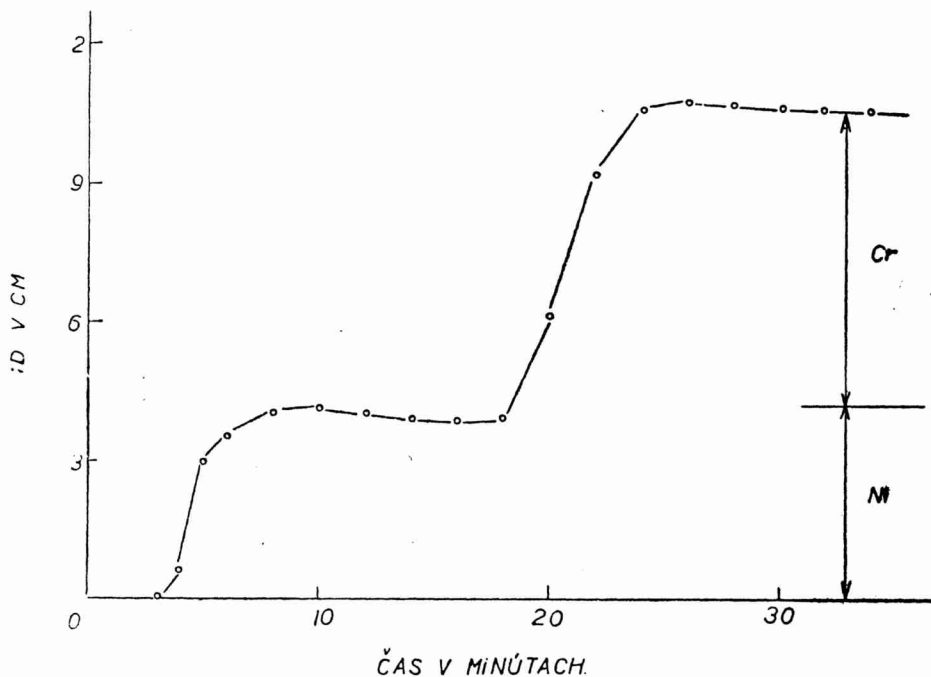
chrómu a železa od niklu, kobaltu alebo zinku použili sme pomerne malé množstvo adsorbentu vzhľadom k delenej zmesi napr. len 5 g adsorbentu na delenie 2 ml zmesi. Delenie bolo pritom veľmi dobré a kvantitatívne. Zistili sme, že tu ide len o kvantitatívne naadsorbovanie železa alebo chrómu a nikel alebo kobalt len pretečú adsorbentom.

Oddeľovanie chrómu od niklu.

Nikel má podobné chromatografické vlastnosti ako kobalt. Preto aj pri oddeľovaní chrómu od niklu postupujeme podobne ako pri oddeľovaní chrómu od kobaltu. 0,2 ml vodného roztoku vpustíme do adsorpčnej kolónky a začneme premývať vodou. Nikel vymýva voda a chróm po ňom vymyjeme 2N HCl. Celé delenie sme uskutočnili za zvýšeného tlaku (Obr. 2.)

Chróm od niklu sme oddelili aj na technickom kysličníku hlinítom. Zistili sme, že technický kysličník hlinitý ani po úprave nie je taký aktívny ako chromatografický. Týka sa to oddeľovania dvojíc katiónov, z ktorých jeden je omnoho silnejšie adsorbovaný ako druhý. V tomto prípade aj menej aktívny adsorbent stačí na pevné pripútanie menej adsorbovaného katiónu. Naopak zase, málo adsorbovaný katión sa dá z takéhoto adsorbentu veľmi ľahko vymyť.

Oddeľovanie chrómu od niklu frontálnou metódou z vodného roztoku bolo dobré a zónové nakoncentrovanie je dosť veľké.



Obr. 2. Záznam oddeľovania chrómu od niklu premývacou metódou na kysličníku hliníťom za zvýšeného tlaku.

Opísanou premývacou metódou delenia chrómu a niklu podarilo sa nám rozdeliť ešte 0,03 ml delenej zmesi pri vzájomnom pomere 1:1. Pri použití väčšieho objemu sa priaznivý pomer delenia posunul až k:

$$\text{Cr : Ni} = 100 : 1$$

$$\text{Cr : Ni} = 1 : 50$$

Oddeliť chróm od niklu možno aj po ich prevedení na amokomplexy za prítomnosti amónnych solí. Najlepšie sme takéto delenie pozorovali pri frontálnej metóde. Delenie amosolí chrómu a niklu premývacou metódou sa neosvedčilo.

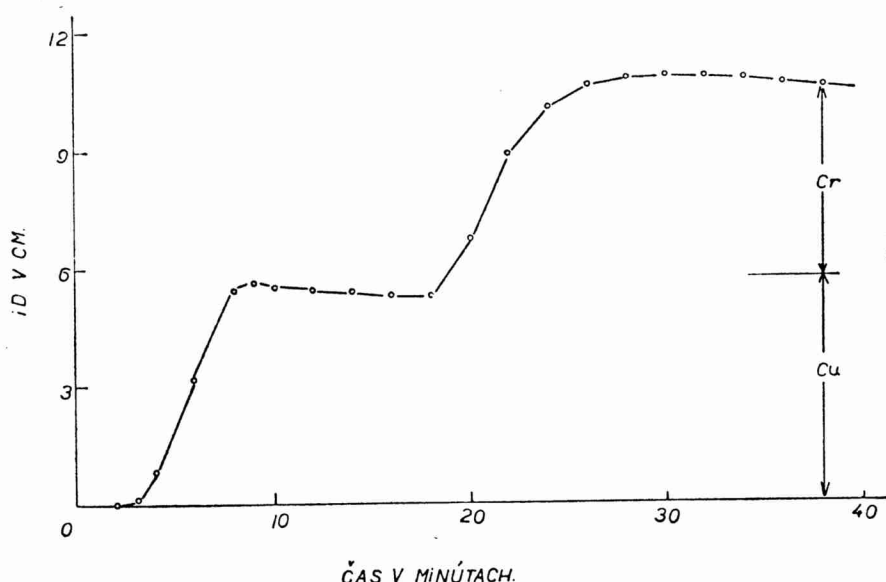
Zistili sme, že separácia vodného roztoku solí chromitých je dokonalá a kvantitatívna bez ohľadu na anión viazaný na chróm. Preskúšali sme síran, dusičnan a síran chromito-draselný. V tomto je veľa podobností Cr^{3+} s Fe^{3+} je v dokonalej zhode s doterajšími chromatografickými pozorovaniami.

Oddeľovanie chrómu od medi.

S polarografickým stanovením medi za prítomnosti chrómu sa pri analýze rúd a zliatin tak často nestretávame. Ale napriek tomu ich chromatografické oddeľovanie je zaujímavé, pretože chróm aj meď vo vodnom roztoku sú silne adsorbované kyslíčnikom hliníťým. Na ich oddeľovanie volili sme dve cesty:

1. Naadsorbované množstvo premývame amoniakom. Meď prejde na rozpustný amokomplex a vytečie z trubice a chróm sa vyzráža ako hydroxyd. Keď delíme kyslý roztok, vzniknú pre premývaní amoniakom amónne soli, ktoré môžu $\text{Cr}(\text{OH})_3$ za prítomnosti nadbytočného amoniaku premeniť na rozpustnú amosol'. V tomto prípade delenie nie je dobré.

2. Naadsorbované množstvo začneme premývať vodou. Pritom pevne viazané zóny chrómu a medi zbavíme voľných kyselín. Až teraz začneme premývať amoniakom. Chróm sa mení na hydroxyd a meď je kvantitatívne vymývaná do chromato-polarografickej nádoby. Chromato-polarografický záznam vyzerá potom takto:



Obr. 3. Záznam oddeľovania chrómu od medi premývacou metódou za zvýšeného tlaku.

Premývacou metódou podarilo sa nám rozdeliť ešte 0,03 ml zmesi pri pomere zložiek 1:1 a koncentrácii 1 mg/1 ml. Na chromatografickom kysličníku hlinitom podarilo sa nám rozdeliť ešte 2 ml zmesi na 5 g adsorbentu.

Delenie premývacou metódou bolo dobré ešte pri pomere:

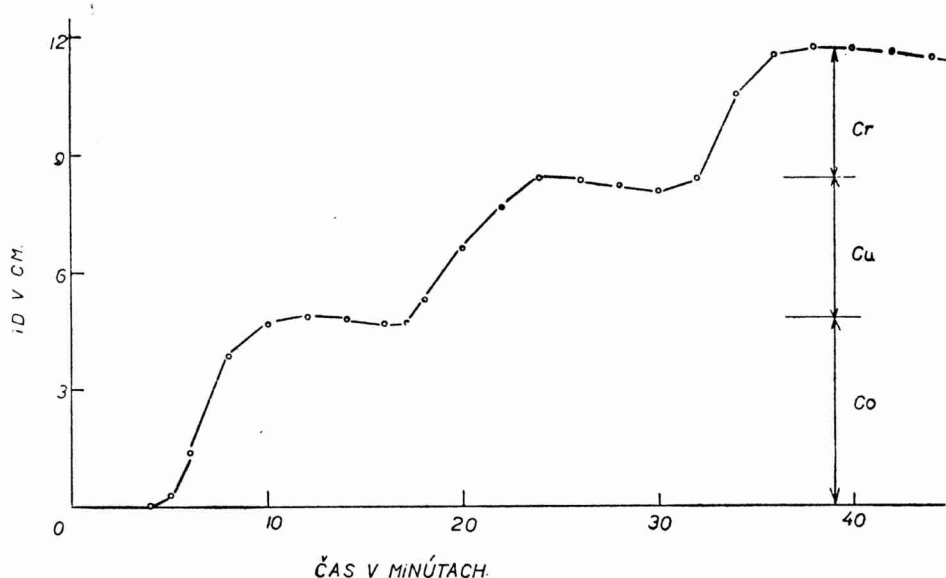
$$\begin{aligned}\text{Cr} : \text{Cu} &= 1 : 100 \text{ a} \\ \text{Cr} : \text{Cu} &= 100 : 1\end{aligned}$$

Oddeľovanie chrómu a medi od kobaltu.

Podobne ako v predošlých prípadoch delenia Fe od Ni a Fe od Co je aj v tomto prípade polarografické stanovenie kobaltu za prítomnosti nadbytku chrómu a medi nespoľahlivé.

Oddeľovanie týchto katiónov je možné z vodného aj amoniakálneho prostredia. Pri oddeľovaní z vodného prostredia je najviac adsorbovaný chróm a meď. Kobalt pri

vymývaní vodou vyteká z trubice a zachycujeme ho do nádoby s amoniakálnym ústojným roztokom. Po jeho vymytí adsorbent premývame zriedeným amoniakom, čím vymyjeme meď. V náplni zostane chróm, ktorý vymyjeme 2N HCl do druhej chromato-polarografickej nádoby s 1N Na₂SO₄. Celé delenie za zvýšeného tlaku trvá okolo 50 minút



Obr. 4. Záznam delenia 0,2 ml zmesi chrómu, medi a kobaltu premývacou metódou.

Opísanou premývacou metódou podarilo sa nám rozdeliť ešte 0,1 ml zmesi pri pomere zložiek 1:1:1 a koncentrácii zložky 0,3 mg kovu/1 ml. Pri delení 2 ml zmesi pri tých istých pomeroch bolo delenie dobré ešte pri pomere:

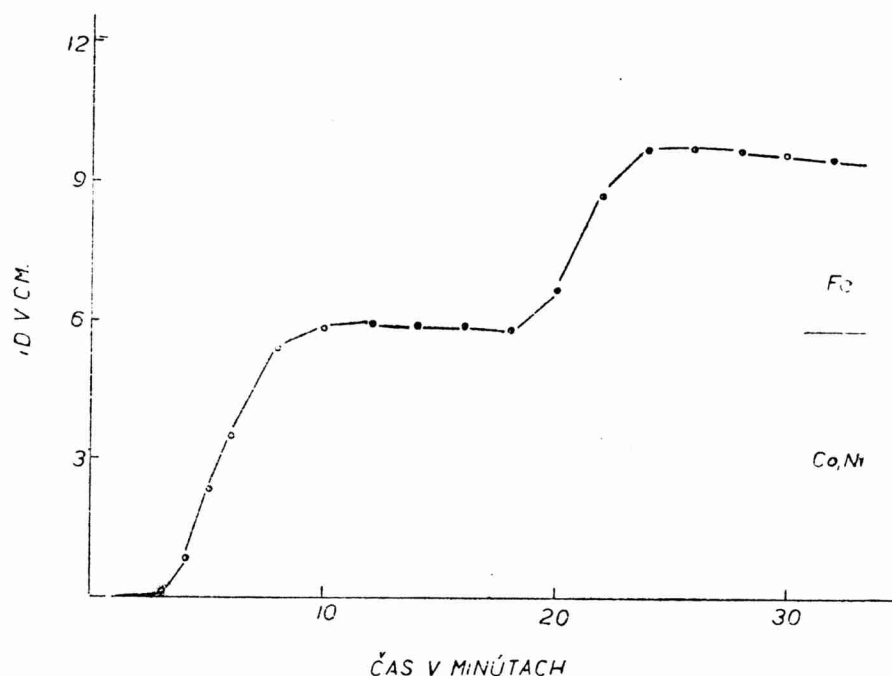
$$\begin{aligned} \text{Cr} : \text{Cu} : \text{Co} &= 100 : 100 : 1 \\ \text{Cr} : \text{Cu} : \text{Co} &= 100 : 1 : 1 \\ \text{Cr} : \text{Cu} : \text{Co} &= 1 : 1 : 100 \\ \text{Cr} : \text{Cu} : \text{Co} &= 50 : 1 : 100 \end{aligned}$$

Oddeľovanie železa a niklu od kobaltu.

Chromato-polarografické oddeľovanie železa od niklu a kobaltu a potom vlastné oddeľovanie niklu od kobaltu sme vypracovali so zreteľom na praktické použitie pri analýzach kobaltových rúd. Kobaltové rudy v prírode sprevádza nikel a železo. Stanovenie niklu a kobaltu pri veľkom nadbytku železa je ovplyvňované radom nepriaznivých faktorov (1). Navrhujeme metódu stanovenia železa, niklu a kobaltu, ktorú sme prepracovali po kvalitatívnej stránke. Pre kvantitatívne stanovenie potrebuje niekoľko úprav.

Rudu po prevedení do roztoku mierne okyslíme a sírovodíkom vyzrážame prítomný As, Pb, Cu, Sb, Bi a Ag. Zrazeninu odfiltrujeme a filtrát po odstránení prebytočných

kyselín podrobíme chromato-polarografickému deleniu. Preskúšali sme delenie z amoniakálneho aj z vodného prostredia, ale najlepšie sa osvedčilo delenie z vodného slabokyslého prostredia. Za týchto podmienok je najviac adsorbované železo. Pri vymývaní vodou tvoria nikel a kobalt jednu spoločnú zónu, ktorú zachytíme, zahustíme na pôvodný objem a delíme z amoniakálneho prostredia, keď je najviac adsorbovaný amokomplex kobaltu. Železo z adsorbentu vymyjeme 2N HCl a zachytíme do polarografickej nádoby s oxalátom sodným. (Obr. 5.)



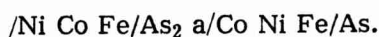
Obr. 5. Záznam oddeľovania železa od kobaltu a niklu premývacou metódou.

Celé delenie sme uskutočnili za zvýšeného tlaku. Delená zmes sa skladala z príslušných chloridov, a to v pomere 1:1:1 pri koncentrácii 1 mg/1 ml.

Takto bolo možné rozdeliť ešte 0,1 ml zmesi na 12 g Al_2O_3 . Pri kvantitatívnom vyhodnocovaní priebehu delenia použili sme 5 ml delenej zmesi, ktorá sa dala deliť pri pomeroch:

$$\begin{aligned} \text{Fe} : \text{Ni} : \text{Co} &= 100 : 1 : 1 \\ \text{Fe} : \text{Ni} : \text{Co} &= 100 : 1 : 50 \\ \text{Fe} : \text{Ni} : \text{Co} &= 100 : 50 : 1 \\ \text{Fe} : \text{Ni} : \text{Co} &= 25 : 100 : 100 \end{aligned}$$

Opísaná chromato-polarografická metóda oddeľovania železa a niklu od kobaltu je vhodná aj pre kvantitatívnu polarografickú analýzu kobaltových rúd typu:

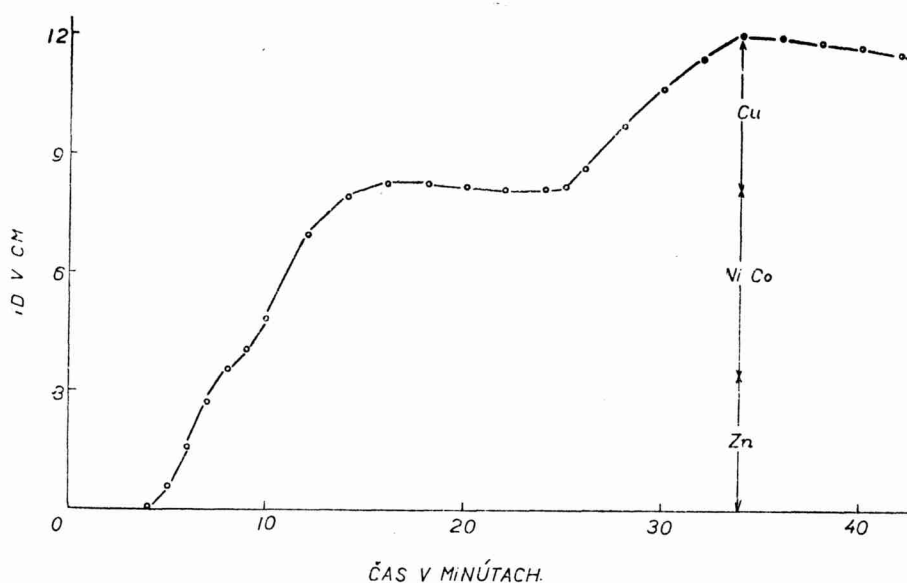


Oddelovanie zinku, niklu, a kobaltu od železa a medi.

Podmienky úspešného stanovenia zinku, niklu a kobaltu sú tie isté ako pri predošlom delení, t. j. väčšie množstvá železa a medi musíme z roztoku odstraňovať. Jedným z najpresnejších polarografických stanovení zinku, niklu a kobaltu je stanovenie z amoniakálneho ústojného roztoku. Ale priame polarografovanie nie je výhodné, lebo železo by sa vyzrážalo ako hydroxyd a naadsorbovalo by značné množstvá stanovených katiónov. Vypracovali sme teda chromato-polarografické oddelovanie týchto kovov od železa a medi, ktoré rušia ich stanovenie.

Ako bolo spomínané, soli železa trojmocného a medi z roztoku ľahko odstránime preliatím cez stípec kysličníka hlinitého. Pri premývaní vodou sledujeme rozdeľenie len ako dve vlny:

1. vlna: súčet Zn, Ni + Co
2. vlna: Cu po premytí amoniakom (Obr. 6.)



Obr. 6. Záznam oddelovania zinku, niklu a kobaltu od železa a medi elučnou metódou.

Ako základný elektrolyt použili sme 1N NH_3 + 1N NH_4Cl s pridaním siričitanu a želatíny. Príslušná zmes sa skladala zo síranov týchto kovov a obsahovala 1 mg kovu v 1 ml.

Opísanou chromato-polarografickou metódou podarilo sa nám rozdeliť ešte 0,1 ml zmesi pri pomere zložiek 1:1:1:1:1. Delenie bolo možné ešte pri pomere:

$$\begin{aligned} \text{Zn} : (\text{Ni}, \text{Co}) : \text{Cu} &= 1:1 : 100 \\ \text{Zn} : (\text{Ni}, \text{Co}) : \text{Cu} : \text{Fe} &= 1:1:50:100 \end{aligned}$$

Oddeľovanie zinku od (Ni, Co) je veľmi citlivé na vzájomné pomery. Delenie bolo dobré pri pomere:

$$\begin{aligned}\text{Zn} : (\text{Ni, Co}) &= 1 : 1 \\ \text{Zn} : (\text{Ni, Co}) &= 10 : 1\end{aligned}$$

Časť kvantitatívna.

Aj v tejto práci sme na doplnenie chromato-polarografických delení vykonali rozbor zliatiny.

Rozbor nitrómu.

Nitróm je zliatina niklu a chrómu v dosť premenlivých pomeroch, podľa toho, akému účelu má slúžiť. Nitróm sa používa na výrobu odporov.

Odvážíme presne asi 1 g nitrómu a rozpustíme ho v lúčavke kráľovskej. Po jeho rozpustení roztok odparíme takmer do sucha, prilejeme 20 ml vody a znova odparíme až do sucha. Odparok zbavený takto kyselín rozpustíme v 30 ml vody za varu a prípadný nerozpustný zvyšok odfiltrujeme. Filtrát kvantitatívne preniesieme do 100 ml odmerky a doplníme po značku.

Z tohto roztoku sme odobrali 20 ml a urobili gravimetrický rozbor, ktorý priniesol tieto výsledky:

$$\begin{aligned}\text{Cr} &= 58,10 \% \\ \text{Ni} &= 41,83 \%\end{aligned}$$

Z roztoku zliatiny sme odobrali 10 ml a uskutočnili chromatografické delenie. Z oddelených roztokov sme nikel stanovili titračne komplexómom III. Chróm sme stanovili ako BaCrO_4 . Polarograficky sme stanovili nikel v 1N amoniakálnom ústojnom roztoku. Chróm sme polarograficky stanovili ako chroman po odstránení prebytočného peroxydu varom. Prehľad výsledkov podávame v tabuľke IV.

Tabuľka IV.

Stanovenie	chróm v %	nikel v %
vážkové pred delením	58,10	41,83
vážkové po delení	57,79	41,74
titračné polarograf.	58,10	41,71 41,89

Vidíme, že adsorpciou vzniknuté straty sú zanedbateľne malé. Vážkový rozbor pred chromatografickým delením sa takmer zhoduje s polarografickým stanovením zložiek po delení.

Z á v e r.

V tejto práci sme sa zaoberali chromato-polarografickým oddeľovaním chrómu od kobaltu, niklu a medi a separáciou železa a medi od zinku, niklu a kobaltu premývacou metódou na kysličníku hlinitom so zreteľom na rozbor niektorých zliatin chrómu a niklu.

Pri rozbere nichrómu sme zistili, že po oddelení chrómu je polarografické stanovenie niklu výhodnejšie ako súčasné polarografické stanovenie oboch zložiek v jednom roztoku.

L i t e r a t ú r a.

1. Š v a s t a J., Š u l c e k Z., Chem. rozborý nerostných surovín. Soš. 5. str. 10 (1953).
Do redakcie dodané 5. VI. 1953

Применение хромато-полярографического метода к анализу анорганических веществ III.

С. Станковьянский, Кубин И.

Выводы

В этой работе мы занимались хромато-полярографическим делением хрома от кобальта, никеля и меди и сепарацией железа и меди от цинка, никеля и кобальта проточным методом на окиси алюминия со зрением на анализ некоторых сплавов хрома и никеля.

При анализе нихрома мы определили, что по отделении хрома является полярографическое определение никеля выгоднейшим, чем одновременное полярографическое определение обоих компонентов в одном растворе.

Anwendung der chromato-polarographischen Methode bei der Analyse anorganischer Stoffe (III)

S. Stankoviansky, J. Bubín

Zusammenfassung

Die Autoren befassten sich in der vorliegenden Arbeit mit der chromato-polarographischen Trennung von Chrom und Kobalt, Nickel und Kupfer, und mit der Separation von Eisen und Kupfer von Zink, Nickel und Kobalt, u. zw. mittels der Methode des flüssigen Chromatogramms auf Aluminiumoxyd, im Hinblick auf die Analyse einiger Legierungen des Chroms und Nickels.

Bei der Analyse von Nichrom stellten die Autoren fest, dass die polarographische Bestimmung des Nickels nach der Abtrennung des Chroms vorteilhafter ist, als die gleichzeitige polarographische Bestimmung beider Bestandteile in einer Lösung.

Použitie chromato-polarografickej metódy na analýzu anorganických látok IV.

S. STANKOVIANSKY – J. KUBÍN.

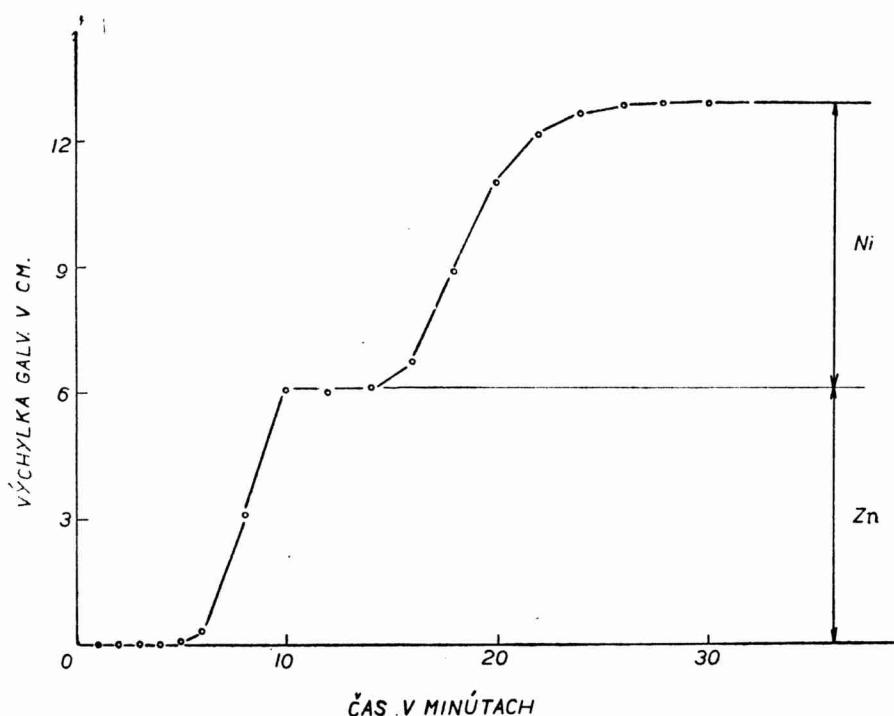
Táto práca týka sa problému oddeľovania zinku od niklu, pri ktorom sme sa stretli s určitými nepravidelnosťami. Ďalej je venovaná oddeľovaniu niektorých párov katiónov, ktorých oddeľovanie chemickou cestou je obťažné.

Oddeľovanie zinku od niklu.

Pri chromato-polarografickom oddeľovaní zinku od niklu premývacou aj frontálnou metódou použili sme chromatografický aj technický kysličník hlinitý. Pri delení na chromatografickom kysličníku hlinitom prvý vystupuje z náplne nikel. Pri delení na technickom produkte je to naopak. Táto nepravidelnosť v literatúre nie je opísaná. Literatúra opisuje oddeľovanie zinku od niklu na kysličníku hlinitom v tom zmysle, že menej adsorbovaný je nikel, a preto z trubice vyteká prvý. Zinok a nikel majú veľmi podobné chromatografické vlastnosti a pri ich oddeľovaní sa utvoria dve blízko seba položené zóny. Zistili sme, že technický kysličník hlinitý obsahuje veľké množstvo alkálií a sme toho názoru, že pri delení na takomto kysličníku hlinitom sa vo veľkej miere uplatňujú aj javy výmeny iónov, zapríčinené prítomnosťou väčšieho množstva hlinitanu. Pri všetkých oddeľovaniach zinku od niklu sme používali vodou premytý technický kysličník hlinitý, na ktorom bolo delenie lepšie a ostrejšie ako na chromatografickom kysličníku hlinitom.

Pri oddeľovaní zinku od niklu za prítomnosti medi sme použili delenie premývacou metódou z vodného roztoku príslušných solí. Najpevnejšie adsorbovaná meď zostane pri premývaní vodou v náplni a nikel so zinkom spolu vyteká z náplne. Eluát zahustíme na pôvodný objem a uskutočníme vlastné oddeľovanie zinku od niklu. Rovnako postupujeme aj pri oddeľovaní zinku od niklu za prítomnosti železa (trojmocný).

Pri vlastnom oddeľovaní zinku od niklu premývacou metódou delili sme 0,2 ml zmesi pri pomere zložiek 1:1 a koncentrácii 1 mg kovu/1 ml. Po vymytí oboch blízko seba usporiadaných zón do chromato-polarografickej nádoby s amoniakálnym ústojným roztokom dostávame dvojvlnu, ktorej prvý stupeň odpovedá zinku a druhý niklu (Obr. 1).



Obr. 1. Záznam oddeľovania zinku od niklu premývacou metódou za zvýšeného tlaku

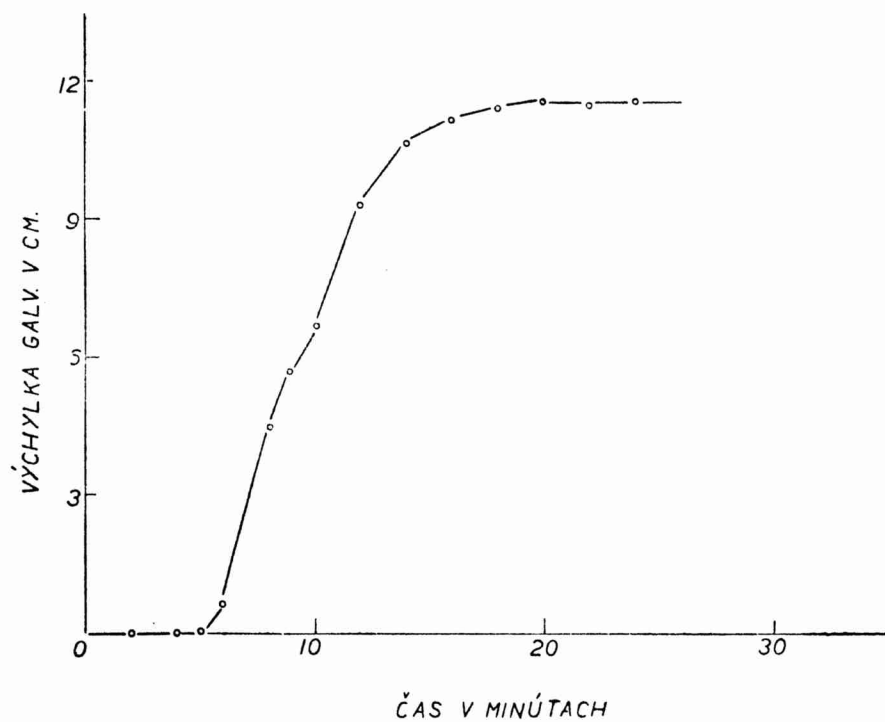
Touto metódou podarilo sa nám rozdeliť ešte 0,3 ml zmesi pri pomere zložiek 1 : 1. Delenie bolo dobré ešte pri pomere:

$$\text{Zn} : \text{Ni} = 4 : 1$$

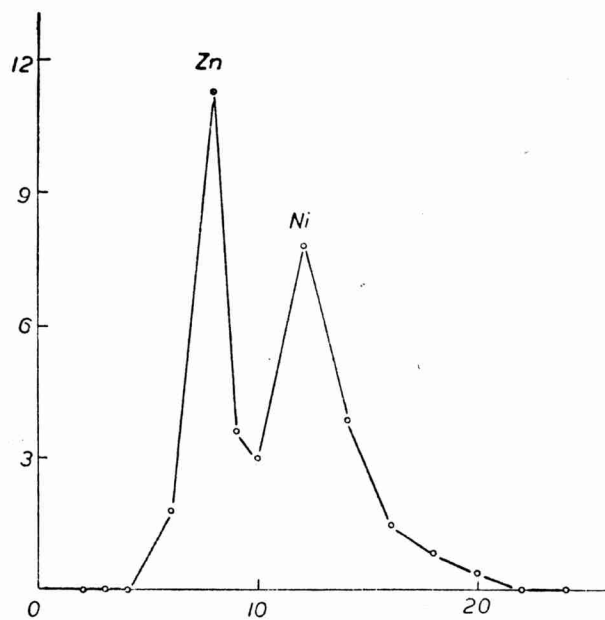
Keď použijeme malé množstvo adsorbentu vzhľadom k delenej zmesi, zóny sa oddelia len čiastočne (Obr. 2).

V tomto prípade, keď dvojvláha nie je zreteľná, použili sme derivačný spôsob vyhodnotenia, a to tak, že uvažujeme na základe plynulého priebehu grafu akési mysliteľné frakcie v daných časových intervaloch a ich polarografickú hodnotu vynášame do závislosti od času. Je to akási grafic-derivácia podobná polarografickej derivácii, ktorá sa používa vtedy, keď limitný prúd nie je dobre vyvinutý. Takto sa nám podarilo zachytiť priebeh oddeľovania zinku od niklu na malom množstve adsorbentu (Obr. 3).

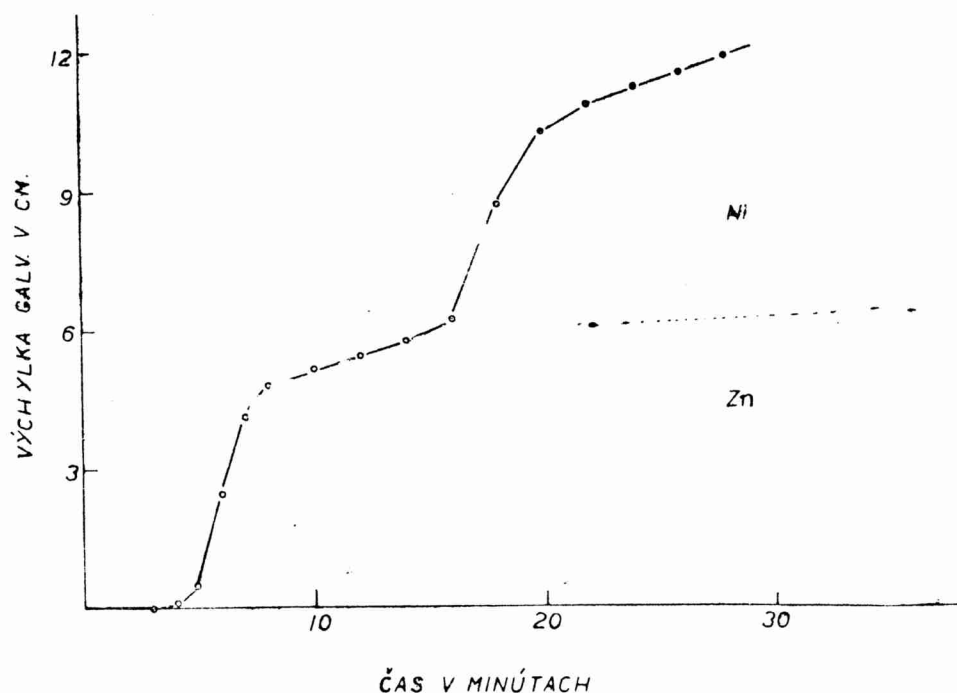
Oddeliť zinok od niklu bolo možné aj frontálnou metódou, pri ktorej delenie nie je natoľko ovplyvňované pomerom zložiek (Obr. 4).



Obr. 2. Záznam delenia 1 ml zmesi (Zn+Ni) na 3 g kysličníka hlinitého.



Obr. 3. Záznam oddeľovania zinku od niklu vyhodnotený derivačným spôsobom



Obr. 4. Záznam oddeľovania zinku od niklu frontálnou metódou na kysličníku hlinítom za zvýšeného tlaku.

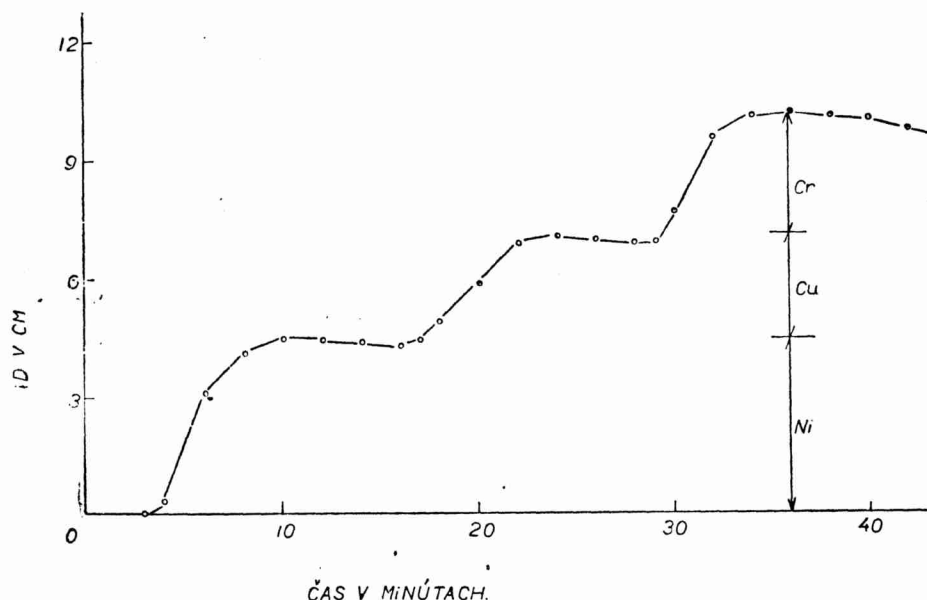
Oddeľovanie chrómu a medi od niklu.

Polarografické stanovenie malých množstiev niklu za prítomnosti nadbytku chrómu a medi je nepresné. Aj stanovenie niklu dinetylglyximom za prítomnosti nadbytku medi je nespoľahlivé. Zistili sme, že najlepšie sa táto trojica delí z vodného neutrálneho alebo slabo kyslého roztoku. Najviac adsorbovaný je chróm a meď. Pri premývaní adsorbentu vodou vyteká nikel ako prvý. Po jeho vymytí vymyjeme meď zriedeným amoniakom a chróm 2N HCl.

Nikel a meď zachytávame do amoniakálneho ústojného roztoku a chróm do 1 N roztoku Na_2SO_4 . Delená zmes sa skladala z príslušných síranov v pomere 1:1:1 a koncentrácii 1 mg kovu/1 ml. Delenie a vymytie za zvýšeného tlaku trvá okolo 45 minút (Obr. 5).

Opísanou metódou podarilo sa nám rozdeliť ešte 0,1 ml delenej zmesi pri pomere 1:1:1 a celkovej koncentrácii 1 mg kovu/1 ml. Pri použití 3 ml roztoku na 25 g adsorbentu bolo delenie dobré ešte pri pomeroch:

$$\begin{aligned} \text{Cr} : \text{Cu} : \text{Ni} &= 100 : 1 : 1 \\ \text{Cr} : \text{Cu} : \text{Ni} &= 100 : 100 : 1 \\ \text{Cr} : \text{Cu} : \text{Ni} &= 1 : 100 : 1 \\ \text{Cr} : \text{Cu} : \text{Ni} &= 1 : 1 : 100 \end{aligned}$$



Obr. 5. Záznam oddeľovania chrómu a medi od niklu premývacou metódou.

Delenie sme uskutočnili na chromatografickom aj technickom kysličníku hlinítom. Na oboch bolo delenie dobré a reprodukovateľné.

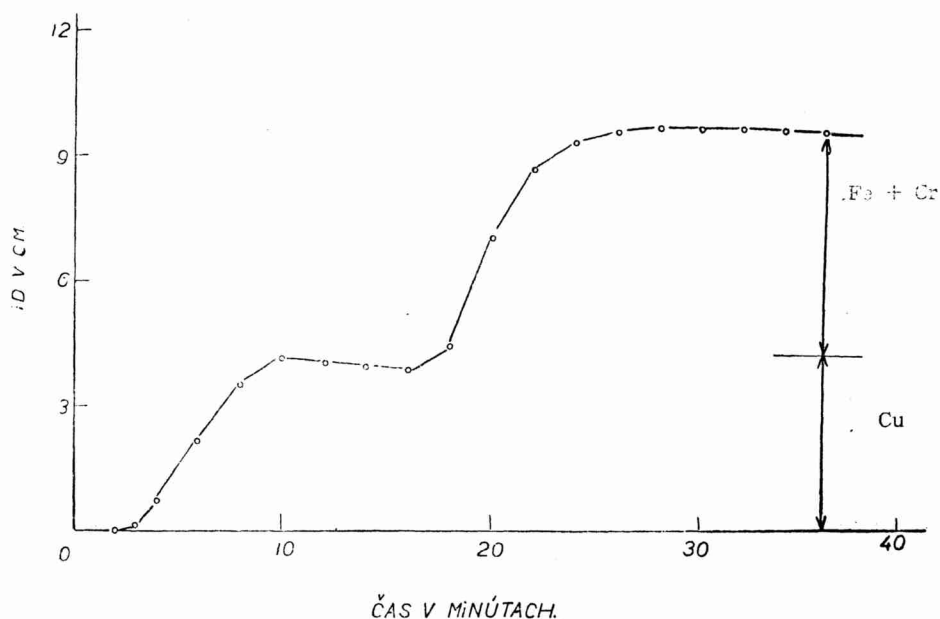
Oddeľovanie železa a chrómu od medi.

Ta kisto ako v predošlých prípadoch ide tu o vhodnú separáciu železa a chrómu od medi. V tomto prípade použili sme výhodne separáciu železa a chrómu z vodného slabokyslého prostredia. Zóna medi, i keď je pevne adsorbovaná dostane sa pri vymývaní vodou pod zónu chrómu.

Ďalej premývame zriedeným amoniakom, pričom sa železo a chróm viažu na adsorbent ako hydroxydy a amokomplex medi vyteká z trubice. Po vymytí medi amoniakom vymyjeme železo a chróm 2N HCl predtým, ako sme premenili chromato-polarografickú nádobku so základným elektrolytom. Železo a chróm tvorí jednu zónu. Polarografické sledovanie delenia zachytávame len ako dvojvlnu (Obr. 6).

Delená zmes obsahovala 1 mg kovu/1 ml pri pomere zložiek 1:1:1. Premývacou metódou podarilo sa nám rozdeliť ešte 0,03 ml (1 kvapka) na 10 g adsorbentu. Pri delení 2 ml zmesi pri tých istých podmienkach bolo delenie ešte dobré pri pomere:

$$\begin{aligned} \text{Fe} : \text{Cr} : \text{Cu} &= 100 : 100 : 1 \\ \text{Fe} : \text{Cr} : \text{Cu} &= 1 : 100 : 1 \\ \text{Fe} : \text{Cr} : \text{Cu} &= 100 : 1 : 1 \\ \text{Fe} : \text{Cr} : \text{Cu} &= 1 : 1 : 100 \end{aligned}$$



Obr. 6. Záznam oddeľovania medi od železa a chrómu premývacou metódou na kysličníku hlinitom za zvýšeného tlaku.

Zistili sme, že anión viazaný na chróm nemá vplyv na adsorpciu Cr^{+3} . Pri vymývaní spoločnej zóny železa a chrómu sme zistili, že chróm sa dá z adsorbentu vymyť už slabšou kyselinou ako železo. Tak 0,2 N HCl nie je schopná vymyť železo, ale chróm sa už dostáva do pohybu smerom k výtoku.

Touto vecou sme sa hlbšie nezaoberali, ale sme toho názoru, že voľbou kyseliny vhodnej koncentrácie dalo by sa oddeliť železo od chrómu.

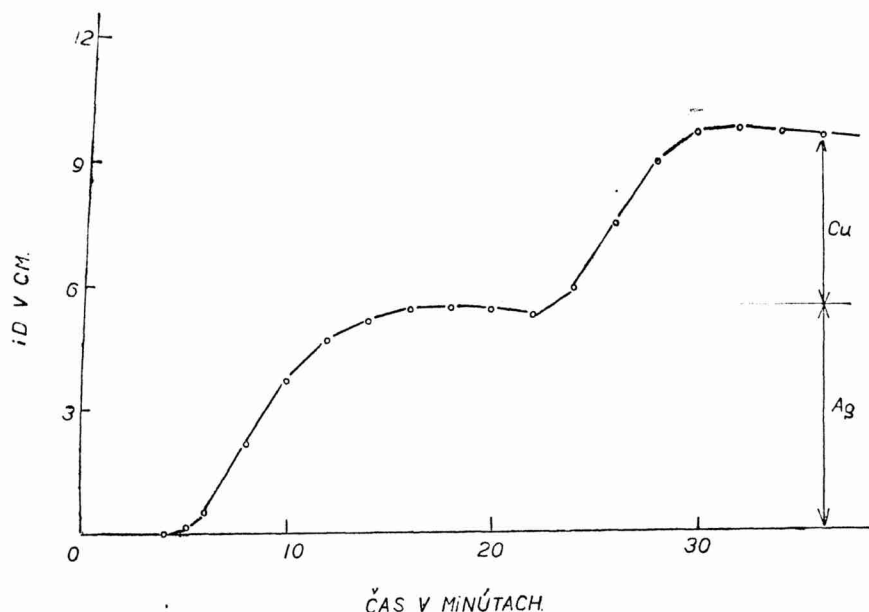
Oddeľovanie medi od striebra.

Chromato-polarografické oddeľovanie medi od striebra sme vypracovali so zreteľom na analýzu niektorých zliatin striebra.

Najlepšie sa osvedčilo oddeľovanie týchto kovov z vodného, slabokyslého roztoku (HNO_3). V adsorpcii medi a striebra z takéhoto prostredia je dostatočne veľký rozdiel, aby delenie pri premývaní vodou bolo kvantitatívne. Po vymytí striebra vodou, vymyjeme med' zriedeným amoniakom.

Delenie je za týchto podmienok veľmi dobré a kvantitatívne. (Obr. 7).

Na delenie sme použili zmes vodného roztoku dusičnanov pri pomere 1:1 a koncentrácii 1 mg kovu/1 ml. Delenie uskutočnené za zvýšeného tlaku na technickom kysličníku hlinitom nebolo také dobré. Premývacou metódou bolo možno rozdeliť ešte 0,03 ml zmesi pri pomere 1:1.



Obr. 7. Záznam oddeľovania medi a striebra premývacou metódou za zvýšeného tlaku na chromatografickom kysličníku hlinitom.

Delenie bolo však možné aj pri týchto pomeroch zložiek:

$$\text{Cu} : \text{Ag} = 50 : 1$$

$$\text{Cu} : \text{Ag} = 1 : 75$$

Ako základný elektrolyt bol použitý 1N amoniakálny ústojný roztok.

Oddeľovanie irídia od ródia.

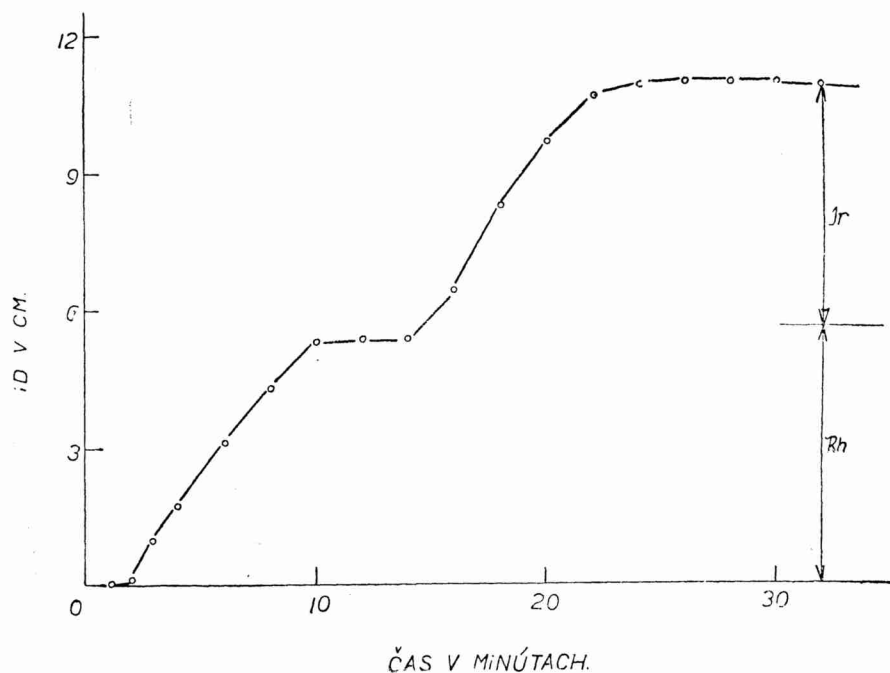
Oddeľovanie Ir^{4+} od Rh^{3+} je po stránke chromatografickej veľmi zaujímavé. V prírode sa irídium a ródium nachádza popri sebe a oddeliť ich pri stanovovaní chemickou cestou je temer nemožné. Výsledky rozboru chemickou cestou sú reprodukovateľné len v rozmedzí niekoľkých percent.

Aj po stránke chromatografickej je irídium veľmi podobné ródiumu, takže priebeh ich oddeľovania je citlivý na rad okolností.

Najlepšie sa osvedčilo delenie slabo kyslého roztoku na Brockmannovom chromatografickom kysličníku hlinitom. Pri premývaní vytvoria sa dve pohyblivé, blízko pri sebe položené zóny. Ako prvá zóna ide ródium a hneď za ňou irídium. Zistili sme, že pri ich oddeľovaní je veľmi dôležité, aby bola adsorpčná náplň dostatočne dlhá.

0,2 ml zmesi vpustíme do adsorpčnej trubice 7 mm širokej a 45 cm dlhej, naplnenej do dvoch tretín adsorbentom. Premývame vodou a zóny zachytávame do nádoby s 0,5 m Na_2F_2 (Obr. 8).

Pri chromatografickom oddeľovaní irídia od ródia nie je jedno, o akú soľ ide. Bežnou prípravou z kovov dostávame pravidelne komplexné zlúčeniny. Zistili sme, že najvhodnejšie na chromato-polarografické delenie sú jednoduché chloridy (IrCl_4 a RhCl_3). Najlepšie si ich pripravíme takto:



Obr. 8. Záznam oddeľovania irídia od ródia premývacou metódou za normálneho tlaku na chromatografickom kysličníku hlinitom.

Asi 300 mg práškovitého irídia tavíme v porcelánovom tégliku s 10 g NaHSO_4 pri miernej teplote dve hodiny. Po vychladnutí taveninu rozpustíme v 50 ml lúčavky kráľovskej za varu. Po odparení lúčavky pridáme znova 50 ml a odparíme takmer do sucha. Odparok za varu rozpustíme v 5 ml zriedenej lúčavky, pridáme 150 ml vody a za varu zrážame konc. roztoku KOH do mierne alkalickéj reakcie. Vypadne tmavý $\text{Ir}(\text{OH})_4$, ktorý sfiltrujeme a dôkladne premývame vodou, až má odtekajúci roztok takmer neutrálnu reakciu. Sfiltrovaný $\text{Ir}(\text{OH})_4$ rozpustíme v 1 ml konc. HCl a doplníme do 50 ml dest. vodou.

Pri príprave RhCl_3 postupujeme podobne, len pri zrážaní KOH musíme dbať na to, aby sme ho nedali nadbytok (amfotér).

Oddeľovanie irídia od ródia bolo možné ešte pri pomere:

$$\text{Ir} : \text{Rh} = 1 : 25$$

$$\text{Ir} : \text{Rh} = 50 : 1$$

Pri kvantitatívnom rozbere je úloha uľahčená tým, že irídium a ródium môžeme ľahko izolovať od ostatných prvkov vo forme hydroxydov.

Časť kvantitatívna.

Rozbor invaru.

Rozpúšťanie invaru je také isté ako nichrómu (predošlá práca). Stanovenie zložiek vážkové sme vykonali nasledovne:

Z odmerky odoberieme 20 ml roztoku a v ňom oddelíme železo acetátovou metódou. Vo filtráte nikel stanovíme ako Ni-DH₂. Po výpočte sme zistili, že ho zliatina obsahuje 35,27 %. Oddelené železo acetátovou metódou prevedieme na vážiteľnú formu Fe₂O₃. Delenie roztoku zliatiny bolo totožné s delením nichrómu a je opísané v predošlej práci. Z oddelených roztokov sme nikel stanovili titračne. Polarografické stanovenie niklu sme vykonali ako v predošlom prípade. Železo sme stanovili polarograficky v oxaláte sodnom, a titračne manganometricky.

Zistené výsledky sú v tabuľke V.

Tabuľka V.

Stanovenie	železo v %	nikel v %
vážkové	64,34	35,27
titračné	64,48	35,17
polarograf.	64,15	35,20

Porovnaním výsledkov získaných chemickými metódami stanovenia a výsledkov polarografického stanovenia, vidíme, že polarografické hodnoty sú nižšie ako priemerné hodnoty získané inými metódami stanovenia.

Z á v e r.

V práci sme sledovali chromato-polarografické oddeľovanie zinku od niklu, medi od striebra, irídia od ródia a oddeľovania chrómu a medi od niklu premývacou metódou na kyslíčniku hlinitom. Pri oddeľovaní zinku od niklu sme opísali niektoré zaujímavé nepravidelnosti. Oddeľovanie irídia od ródia sme vypracovali pre ich veľmi obťažné a náročné delenie chemickou cestou. Pri rozборе invaru (zliatina železa a niklu) sme poukázali na výhodnosť chromato-polarografickej metódy, pri ktorej sa oddelia kovy rušiace priame polarografické stanovenie hlavných zložiek.

Do redakcie dodané 5. VI. 1958

Применение хромато-полярографического метода к анализе анорганических веществ IV.

С. Станковьянский, Кубин И.

Выводы

В работе исследованно хромато-полярографическое деление цинка и никеля, меди и серебра, иридия и родия и деление хрома и меди от никеля проточным методом на окиси алюминия. При делении цинка и никеля мы описали некоторые интересные нерегулярности. Метод деления иридия и родия был разработан из-за того, что их деление химическим путем очень трудное. При анализе инвара (сплав железа и никеля) мы отметили пригодность хромато-полярографического метода, при котором устраняются элементы мешающие прямому полярографическому определению главных компонентов.

Anwendung der chromato-polarographischen Methode bei der Analyse anorganischer Stoffe (IV)

S. Stankoviansky, J. Kubín

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Untersuchung der chromato-polarographischen Trennung von Zink und Nickel, Kupfer und Silber, Iridium und Rhodium, und der Trennung von Chrom und Kupfer von Nickel, mittels der Methode des flüssigen Chromatogramms auf Aluminiumoxyd. Bei der Trennung von Zink und Nickel beschreiben die Autoren einige interessante Unregelmässigkeiten. Die Trennung von Iridium und Rhodium nach dieser neuen Methode wurde von den Autoren infolge der sehr schwierigen und anspruchsvollen Trennung auf chemischem Wege eusgearbeitet. Bei der Analyse von Invarstahl (Legierung aus Eisen und Nickel) wiesen die Autoren auf die Vorteilhaftigkeit der chromato-polarographischen Methode hin, bei welcher jene Metall abgetrennt werden, welche bei der direkten polarographischen Bestimmung der Hauptbestandteile einen störenden Einfluss ausüben.

O synergetikách pyretra (II)

Syntéza endo-cis N-substituovaných bicyklo-[2.2.2] – oktén – (5)-2,3-dikarboximidov a ich bicyklo-[2.2.1]-hepténových analogov

M. FURDÍK, V. SUTORIS, J. DRÁBEK.

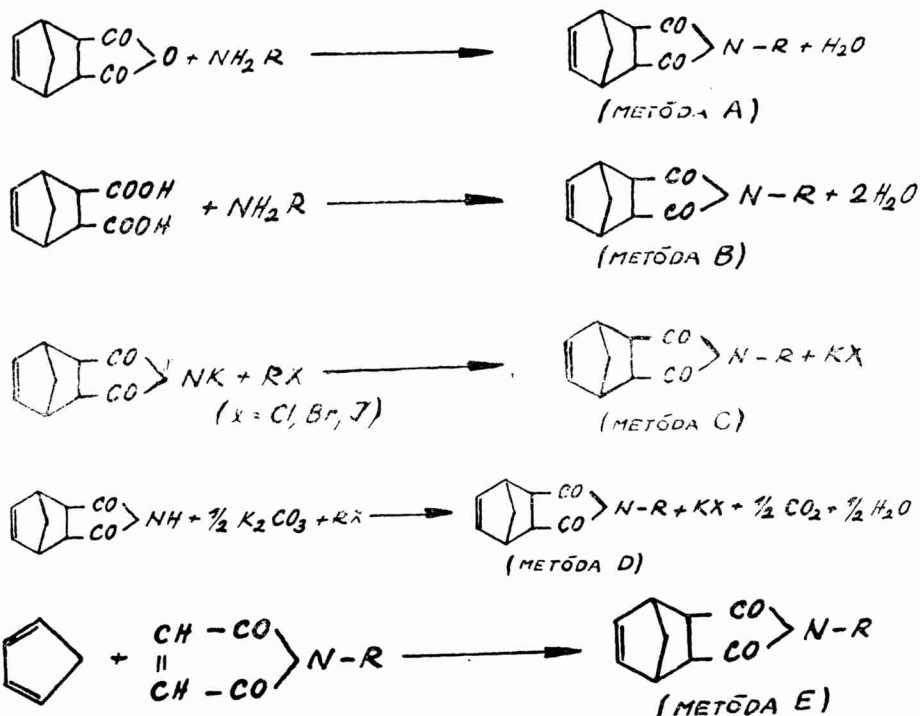
O amidoch, resp. N-substituovaných amidoch alifatických nasýtených i nenasýtených karbónových kyselín, rôzne substituovaných na alifatickom reťazci, ako aj o N-substituovaných imidoch niektorých dikarbónových kyselín, najmä cykloolefinických, je všeobecne známe, že pôsobia synergicky na insekticidnú účinnosť pyretra [1, 5, 6].

Medzi najúčinnnejšie synergetiká z týchto skupín zlúčenín patria N-substituované imidy bicyklo-/2.2.1/-heptén-(5)-2,3-dikarbónovej kyseliny, ako sme sa o tom už zmienili v našej predchádzajúcej práci [2], v ktorej sme sa zamerali na skúmanie vplyvu zámeny endometylén skupiny za endoxoskupinu na insekticídne-synergický účinok. V tejto práci sme študovali vplyv zámeny endometylén skupiny za endoetylén skupinu na zmenu biologickej účinnosti.

Pre porovnanie biologickej účinnosti pripravili sme tiež analogické endometylénderváty, u ktorých sme v niektorých prípadoch použili iné metódy prípravy ako boli uvádzané v literatúre. Tieto imidy sa pripravujú podľa literárnych odkazov buď reakciou anhydridu bicyklo-/2.2.1/-heptén-(5)-2,3-dikarbónovej kyseliny s príslušným amínom (metóda A) za prechodného vzniku N-substituovanej amidokyseliny, ktorá sa potom za zvýšenej teploty cyklizuje za súčasného odštiepenia vody na prísl. imid [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12], alebo metódou C, t. j. reakciou sodnej alebo draselnej soli bicyklo-/2.2.1/-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu s prísl. alkyl (aralkyl) halogenidom [13]. Okrem toho pripravili sme z tejto skupiny látok 3 nové neopísané zlúčeniny.

N-substituované bicyklo-/2.2.1/-heptén-(5)-2,3-dikarboximidy, ktoré opisujeme v tejto práci, pripravili sme okrem zvyčajne používanými vyššie uvedenými dvoma metódami aj ďalšími tromi metódami, ako vidieť z nasledujúcej schematickej zostavy:

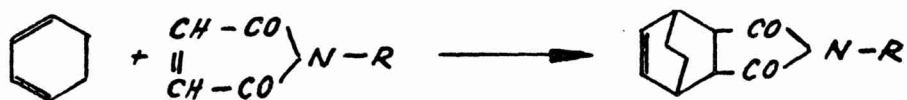
Schéma 1.



Prehľad o nami pripravených N-substituovaných bicyklo-/2.2.1/-heptén-(5)-2,3-dikarboximidoch, o metódach použitých pri ich príprave, a o ich výťažkoch podáva tabuľka 1.

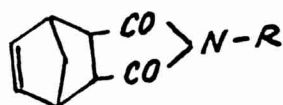
N-substituované bicyklo-/2.2.2/-oktén-(5)-2,3-dikarboximidy, ktoré sme sa podobrali syntetizovať za účelom zistenia a porovnania ich synergetickej účinnosti s endometylénovými analógmi, nie sú v literatúre doteraz opísané. Pripravovali sme ich metódou analogickou metóde E t. j. dienovou syntézou cyklohexadiénu-(1,3) s príslušnými N-substituovanými maleinimidmi, pripravenými známym spôsobom z maleinanhidridu a prísl. amínu buď nami modifikovanou metódou D. H. Marriana alebo cyklizáciou N-substituovanej maleinamidokyseliny v prostredí anhydridu kyseliny octovej s pridaním bezvodého octanu draselného [2].

Schéma 2.



Porovnávajúc dienovú syntézu N-substituovaných imidov na báze cyklopentadiénu a cyklohexadiénu-(1,3) metódou E v prostredí petroleteru a acetónu, pozorovali sme neporovnateľne pomalšie prebehnutie

Tabuľka 1.



	R	Vzorec	M. v.	B. l. (B. v.) °C	Metóda prípravy	Výťažky %C	Analýza					
							C %		H %		N %	
							teor.	nájd.	teor.	nájd.	teor.	nájd.
1.	CH ₃	C ₁₀ H ₁₁ O ₂ N	177,196	104-5	D	40,0	67,76	68,31	6,25	6,20	7,91	8,25
2.	C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₁₃ O ₂ N	191,222	78	A B D	79,5 82,1 65,6					7,33	7,53
3.		C ₁₂ H ₁₅ O ₂ N	205,248	89	A B D E	88,0 83,8 Ø 100,0	70,23	70,68	7,37	7,67	6,83	6,57
4.	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	C ₁₂ H ₁₅ O ₂ N	205,248	73,5	D	37,1	70,23	70,05	7,37	7,61	6,83	7,12
5.	CH ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₃	C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N	219,274	39	B C D	90,7 55,2 75,8	71,19	71,10	7,81	7,78	6,39	6,22
6.		C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N	219,274	67-8	C	41,0					6,39	6,39
7.	CH ₂ -(CH ₂) ₃ -CH ₃	C ₁₄ H ₁₉ O ₂ N	233,300	70	D		72,06	71,89	8,21	8,02	6,00	6,00
8.		C ₁₃ H ₁₅ O ₂ N Cl	251,707	122-4	C	41,7	62,01	62,21	5,60	5,51		
9.		C ₁₇ H ₂₅ O ₂ N	275,378	(130-5/ 0,93 mm)	C D	43,3 33,6	74,15	73,64	9,15	8,90	5,09	4,99
10.	CH ₂ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	C ₁₇ H ₂₅ O ₂ N	275,378	(140-4/ 0,01-3mm)	C	59,6	74,15	74,50	9,15	9,25		
11.	CH ₂ -CH=CH ₂	C ₁₂ H ₁₃ O ₂ N	203,232	52-4	D	74,3	70,92	70,51	6,45	6,59	6,90	6,99
12.		C ₁₅ H ₂₁ O ₃ N	263,326	(130/0,06 mm)	C	49,9	68,39	68,71	7,95	7,79		
13.	C ₆ H ₅	C ₁₅ H ₁₃ O ₂ N	239,262	142-5	A		75,23	75,86	5,47	5,47	5,85	6,02
14.		C ₁₇ H ₁₅ O ₄ N	297,298	123-5	C	70,5	68,68	68,85	5,09	5,04	4,71	3,98

* Zlúčeniny 8., 12., a 14 nie sú opísané v literatúre.

Diels-Alderovej reakcie s cyklohexadiénom-(1,3) než s cyklopentadiénom, čo sa zračilo pri aplikácii cyklopentadiénu v prudkom stúpnutí teploty reakčného prostredia v priebehu niekoľkých minút (bez chladienia) z 20 °C na 45-50 °C, zatiaľ čo pri syntéze N-substituovaných bicyklo-/2.2.2/-oktén-(5)-2,3-dikarboximidov z cyklohexadiénu nepozorovali sme značné stúpnutie teploty. Z tohto dôvodu zadržali sme u našich dienových syntéz s cyklohexadiénom-(1,3) značne dlhú reakčnú dobu, obvykle niekoľkodňovú. Toto naše pozorovanie je v súhlase s pozorovaním Aldera a spoluprac. o značne menšej ochote cyklohexadiénu-(1,3) vstúpiť do reakcie s p-benzochinónom ako dienofilom, než je to pri analogickej reakcii s cyklopentadiénom. [14,15,16] Pravda, v našom prípade sme mali odlišný dienofil t. j. N-substituovaný maleínimid.

Pri N-substituovaných bicyklo-/2.2.2/-oktén-(5)-2,3-dikarboximidoch, ktoré sme pripravili za uvedených reakčných podmienok, nepozorovali sme pri izolácii z reakčnej zmesi endo- a exo- izoméry vedľa seba, na rozdiel od endoxo-analógov pripravených na báze furánu a N-substituovaných maleínimidov [2]. Zdá sa, že pre vznik izomérov je tu situácia podobná ako pri vzniku produktov diénovej syntézy na báze cyklopentadiénu, kde vznikajú prednostne, resp. prakticky výlučne endo-izomérne substancie, čo vyplýva aj z výpočtov elektrokinetických a elektrostatických interakcií, ktoré vykonal Wassermann [17,18]. Preto predpokladáme, že nami syntetizované adukty majú endo-cis konfiguráciu.

Prehľad o fyzikálnych vlastnostiach a dosiahnutých výťažkoch syntetizovaných N-substituovaných bicyklo-/2.2.2/-oktén-(5)-2,3-dikarboximidov podáva tabuľka 2.

Porovnanie výsledkov synergickej insekticídnej účinnosti ukázalo, že N-substituované bicyklo-/2.2.2/-oktén-(5)-2,3-dikarboximidy javia zreteľný synergický účinok v zmesi s pyretrínmi na *Musca domestica*, no slabší v porovnaní s analogickým bicyklo-/2.2.1/-heptén-(5)-2,3-dikarboximidom, ako vidieť z tabuliek 3. a 4.

Experimentálna časť.

N-substituované bicyklo-/2.2.1/-heptén-(5)-2,3-dikarboximidy.

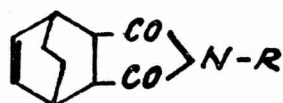
Metóda A.

0,3 mólu anhydridu bicyklo-/2.2.1/-heptén-(5)-2,3-dikarbónovej kyseliny sa rozpustilo v 150 ml toluénu. K tomuto roztoku sa za stáleho miešania pridalo 0,2 mólu prísl. amínu v priebehu 30 minút pri teplote 20-25 °C. Reakčná zmes sa potom vyhriala až na refluxnú teplotu (112-120 °C) v prístroji na azeotropné oddestilovanie vody, až sa už žiadna voda neoddeľovala (asi 4-6 hod.). Roztok reakčnej zmesi v toluéne sa potom pretrepal so 100 ml 5 % roztoku NaOH a 100 ml vody. Roztok reakčného produktu v toluéne sa vysušil síranom sodným, sfiltraval a z filtrátu sa vákuove vydestiloval toluén. V destilačnej banke ostávajúci surový reakčný produkt sa čistil kryštalizáciou z petroléteru.

Metóda B.

Postup rovnaký ako u metódy A, len namiesto anhydridu bicyklo-/2.2.1/-heptén-(5)-2,3-dikarbónovej kyseliny použitá bola ako reakčná zložka kyselina bicyklo-/2.2.1/-heptén-(5)-2,3-dikarbónová.

Tabuľka 2.



R	Vzorec	M. v.	Výťažky v %	B. t. (Kofler) °C	Analýza					
					C %		H %		N %	
					teor.	nájd.	teor.	nájd.	teor.	nájd.
CH ₃	C ₁₁ H ₁₃ O ₂ N	191,222	90–95 %	127	69,10	69,10	6,85	6,63	7,33	7,88
CH ₂ -CH ₃	C ₁₃ H ₁₅ O ₂ N	205,248	90–95 %	128,5	70,22	70,88	7,37	7,22	6,82	7,04
	C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N	219,274	90–95 %	131,5	71,18	71,38	7,82	7,27	6,39	6,57
CH ₂ -CH=CH ₂	C ₁₃ H ₁₃ O ₂ N	217,258	90–95 %	88	71,85	71,28	6,96	6,78	6,45	6,94
CH ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₃	C ₁₄ H ₁₉ O ₂ N	233,300	90–95 %	55	72,08	71,70	8,21	7,62	6,01	6,00
C ₆ H ₅	C ₁₆ H ₁₅ O ₂ N	253,288	90–95 %	208	75,88	75,80	5,97	5,90	5,53	5,80
CH ₂ -C ₆ H ₅	C ₁₇ H ₁₇ O ₂ N	267,314	90–95 %	135	76,38	76,40	6,41	5,83	5,24	5,61

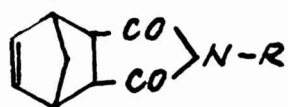
Metóda C.

0,2 mólu bicyklo-/2.2.1/-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu sa rozpustilo v 100 ml absolútneho etylalkoholu. Ku vzniknutému roztoku sa pridalo 11,2 g KOH (0,2 mólu) a po jeho rozpustení 0,2 mólu prísl. alkylbromidu (zlúčeniny 5,6,9,10,12. v tabuľke 1.), alebo alkylchloridu (zlúčeniny 8, a 14. v tabuľke 1.). Potom sa reakčná zmes zahrievala 2 hodiny na refluxnú teplotu (78 °C), za čím sa ochladila, sfiltraval sa vypadnutý KBr alebo KCl, oddestiloval sa alkohol, produkt sa rozpustil v 100 ml benzénu a vzniknutý roztok sa pretrepal so 100 ml 5 % roztoku NaOH a 100 ml vody, vysušil sa síranom sodným a sfiltraval. Filtrát sa destiláciou zbavil benzénu. Takto získaný surový reakčný produkt sa čistil kryštalizáciou z petroléteru (zlúčeniny 5,6,8,14. v tabuľke 1.), alebo vákuovou destiláciou (zlúčeniny 9,10,12., v tabuľke 1.).

Metóda D.

0,2 mólu bicyklo-/2.2.1/-heptén-(5)-2,3-dikarboxidu a 20 g K₂CO₃ sa rozpustilo resp. rozptýlilo v 150 ml toluénu, a zahrialo na 100 °C. K reakčnej zmesi sa pridalo 0,2 mólu prísl. alkylbromidu a za miešania sa reakčná zmes zahrievala na 110–115 °C, za dobu 8 hodín 30 minút. Po ochladení sa reakčná zmes pretrepala so 100 ml 5 % roztoku NaOH a potom so 100 ml vody. Toluénový roztok produktu sa vysušil síranom sodným a po odfiltrovaní síranu sa z roztoku vydestiloval toluén. Surový produkt ostávajúci v banke sa čistil kryštalizáciou z petroléteru, (zlúčeniny 1,2,3,4,5,7,11. v tabuľke 1.), alebo vákuovou destiláciou. (zlúčenina 9. v tabuľke 1.).

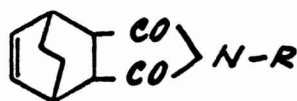
Tabuľka 3.



R	Test č.	Index toxicity
CH ₃	1.	439
C ₂ H ₅	1.	631
n-C ₃ H ₇	1.	543
n-C ₄ H ₉	1.	489
CH ₂ -CH-C ₄ H ₉ C ₂ H ₅	1.	367
CH ₂ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	1.	315
CH ₂ -CH=CH ₂	2.	437
i-C ₃ H ₇	2.	420
CH ₂ -CH-C ₄ H ₉ C ₂ H ₅	2.	254
CH ₂ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	2.	241
CH ₂ -CH $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$	3.	242
	3.	235
	3.	418
CH ₂ -CH-C ₄ H ₉ C ₂ H ₅	3.	210
CH ₂ -CH=C-CH ₃ Cl	4.	214
n-C ₄ H ₉	4.	554
CH ₂ -CH-C ₄ H ₉ C ₂ H ₅	4.	406
i-C ₃ -H ₇	4.	734

Index toxicity podľa Yun-Pei-Suna v zmesi obsahujúcej 1 váhovú časť pyretra a 10 váhových častí synergetika.

Tabuľka 4.



R =	Test č.	Index toxicity
CH ₃	5.	184
C ₂ H ₅	5.	210
i-C ₃ H ₇	5.	213
CH ₂ -CH=CH ₂	5.	398
n-C ₄ H ₉	6.	252
C ₆ H ₅	7.	231
C ₆ H ₅ -CH ₂	5.	173
Pre porovnanie:		
	5.	562
	5.	722

Metóda E.

Zmiešaním 6,6 g (0,1 mólu) cyklopentadiénu so 14,3 g (0,1 mólu) N-izopropylmaleinimidu rozpusteného v 50 ml petroléteri nastala prudká exotermická reakcia a za niekoľko minút sa vyklúčili biele kryštaly. Po odparení petroléteri sa získal N-izopropylbicyclo-/2.2.1/-heptén-(5)-2,3-dikarboximid o b. t. 88-89 °C v kvantitatívnom výťažku. Rekryštalizácia z éteru poskytla čistý produkt.

N-substituované bicyclo-/2.2.2/-oktén-(5)-2,3-dikarboximidy.

0,2 mólu prísl. N-alkyl(aryl)-maleinimidu sa rozpustilo v takom množstve éteru, resp. zmesi éteru a acetónu (v pomere 3:1), aby to práve stačilo na rozpustenie imidu pri izbovej teplote. Na to sa pridali 0,2 mólu rektifikovaného cyklohexadiénu – (1,3). Reakčná zmes sa nechala reagovať 48 hodín pri izbovej teplote a potom sa rozpúšťadlo vákuovo oddestilovalo. Pevný podiel, t. j. destilačný zvyšok sa prekryštaloval z éteru alebo zmesi éteru a petroléteri do konštantného b. t. Výťažky sa pohybovali na 90-95 % teórie na prísl. imid.

Fyzikálne a analytické dáta syntetizovaných zlúčenín uvádzame v tabuľkách 1. a 2.

Ďakujeme J. Krskovi z analytického oddelenia Výsk. ústavu agrochemickej technológie v Bratislave za starostlivé vykonanie analýz a kolektivu biologického oddelenia Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave za starostlivé stanovenie biologických testov.

S ú h r n.

Syntetizované boli nové, neopísané N-substituované bicyklo-/2.2.2/-oktén-(5)-2,3-dikarboximidy na báze cyklohexadiénu-(1,3) a prísl. N-substituovaných maleínimidov (substituent: metyl-, etyl-, izopropyl-, alyl-, n-butyl-, fenyl-, benzyl). Porovnaný bol priebeh, najmä tepelné zafarbenie Diels-Alderovej reakcie pri príprave už uvedených zlúčenín a analogických derivátov, t. j. N-substituovaných bicyklo-/2.2.1/-heptén-(5)-2,3-dikarboximidov. Zistilo sa, že aj pri prvšie uvedených derivátoch vznikajú za uvedených experiment. podmienok len endo-cis izoméry, podobne ako pri bicyklohepténových analógoch, z ktorých sme pripravili aj niekoľko nových derivátov, resp. viaceré iné už známe sme pripravili metódami odlišnými od tých, ktoré sú uvedené v literatúre. Napokon sme porovnali biologickú synergickú účinnosť na *Musca domestica* v zmesiach s pyretrom pri oboch analogických skupinách.

Zistená synergická aktivita bicyklookténových derivátov je dobrá, no o niečo slabšia ako synergická aktivita ich bicyklohepténových analógov.

Literatúra:

1. Synerholm M., Hartzell A., Contribs. Boyce Thompson Inst. 14, 79 (1945)
2. Furdík M., Drábek J., Sutoris V., Pelikán I. Acta F. R. N. Univ. Comen. (Chimia) 483 (1957).
3. U. S. Dept. Agr. Bur. Entomol. Plant Quarant. E-733, 10-11, 22-235 (1947).
4. Travis B. V., Morton F. A., Jones H. A., Robinson J. H., J. Econ. Entomol. 42, 686-94 (1949) [Chem. Abstr. 44, 1222 f (1950)]; J. am. chem. Soc. 68, 2112-15 (1946).
5. Mc Crone W. C., U.S. pat. 2.393.999; [Chem. Abstr. 40, 3560⁵ (1946)]
6. Bousquet E. W., U.S. pat. 2.405.559 [Chem. Abstr. 41, 157 g (1947)].
7. Bousquet E. W., U.S. pat. 2.424.220; [Chem. Abstr. 41, 7641 b (1947)].
8. Arnold H. W., Searle N. E., U.S. pat. 2.462.835; [Chem. Abstr. 43, 4421 b (1949)]
9. Arnold H. W., Searle N. E., U. S. pat. 2.545.283; [Chem. Abstr. 45, 5358 d (1951)]
10. Schreiber A. A., U. S. pat. 2.476.512; [Chem. Abstr. 44, 5394 i (1950)]
11. Hartzell A., Contribs. Boyce Thompson Inst. 15, 337 (1949)
12. Kanad. pat. 500.692; [Ref. Žur. 2, 308, (1956)]
13. Morgan M. S., Tipson R. S., Lowy A., Baldwin W. E., J. Am. chem. Soc. 66, 404 (1944).
14. Diels O., Alder K., Stein G., Ber. 62, 2337 (1929)
15. Alder K., Stein G., Ann. 501, 247 (1933)
16. Albrecht, Ann. 348, 31 (1906)
17. Wassermann A., J. chem. Soc. 1935, 828, 1511;
18. Wassermann A., J. chem. Soc. 1936, 432.

Do redakcie dodané 15. V. 1958

О синергетиках пиретра (II)

Синтез эндо-цис N -субституированных бицикло -[2.2.2]-октен-(5)- 2,3-дикарбоксимидов и их бицикло-[2.2.1]-гептеновых аналогов.

М. Фудрик, В. Суторис, Й. Драбек

Выводы

Были синтезированы новые неописанные N -субституированные бицикло -[2.2.2]-октен-(5)-2,3-дикарбоксимиды на базе циклодигексadiensу-(1,3) и им отвечающих N -субституированных малейнимидов (субституент: метил-, этил-, изопропил-, аллил-, n-бутил-, фенил-, бензил-). Был сравнен ход, главным образом окрашение Дилс-Альдеровой реакции при приготовлении выше приведенных соединений и аналогических дериватов, т. е. N-субституированных бицикло -[2.2.1]-гептен-(5)-2,3-дикарбоксимидов. Было установлено, что и у раньше приведенных дериватов при приведенных экспериментальных условиях возникают только эндо-цис-изомеры, как и у бициклогептеновых аналогов, из которых мы приготовили и несколько новых дериватов, эвент. несколько других уже известных мы приготовили методами, отличающимися от тех, которые приводятся в литературе. Наконец мы провели сопоставление биологического синергического действия на *Musca domestica* в смесях с пиретром у обеих групп.

Установленный синергический активизм у бициклооктенных дериватов хороший, но он несколько слабее, чем у их бициклогептеновых аналогов.

Über Synergisten des Pyrethrums (II)

Synthese endo-cis-N-substituierter Bicyclo-/2,2,2/-octen-(5)-2,3-dicarboximide und deren Bicyclo-/2,2,2/-heptenanalogen

M. Furdík, V. Sutoris, J. Drábek

Zusammenfassung

Die Autoren synthetisierten neue, bisher nicht beschriebene N-substituierte Bicyclo-/2,2,2/-octen-(5)-2,3-dicarboximide auf der Basis von Cyclohexadien-(1,3) und der zugehörigen N-substituierten Maleinimide (Substituenten: Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Allyl-, n-Butyl-, Phenyl-, Benzyl-). Dabei wurde der Verlauf, namentlich aber die Wärmetönung der Diels-Alderschen Reaktion bei der Synthese der obenangeführten Verbindungen und analoger Derivate, d. i. N-substituierter Bicyclo-/2,2,2/-hepten-(5)-2,3-dicarboximide, verglichen. Es wurde festgestellt, dass auch bei den zuerst angeführten Derivaten unter den angegebenen experimentellen Bedingungen nur endo-cis-Isomere, ähnlich wie bei den Bicycloheptenanalogen, entstehen. Aus den Bicycloheptenanalogen stellten die Autoren ebenfalls einige neue Derivate her, bzw. mehrere andere bereits bekannte Derivate wurden nach Methoden synthetisiert, welche von jenen abweichen, die in der Literatur angeführt werden. Schliesslich führten die Autoren bei beiden analogen Gruppen einen Vergleich der biologischen synergistischen Wirksamkeit auf *Musca domestica*, in Mischungen mit Pyrethrum, durch.

Die festgestellte synergistische Aktivität bei den Bicyclooctenderivaten ist gut, jedoch etwas schwächer als bei den Bicycloheptenanalogen.

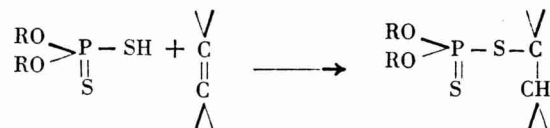
O synergetikách pyretra (III)

Adícia 0,0-dialkylditiofosforečných kyselín na dvojitú väzbu esterov a imidov bicyklo-[2.2.1]-heptén-(5)-2,3-dikarbónovej kyseliny

M. FURDÍK, J. DRÁBEK

Dialkylditiofosforečné kyseliny všeobecného vzorca $(RO)_2\overset{\overset{S}{||}}{P}-SH$ reagujú s olefinmi za vzniku adičného produktu.

Reakcia prebieha podľa nasledovnej schémy:



Naznačená adičná reakcia dialkylditiofosforečných kyselín prebieha rôzne; závisí od reagujúceho olefinu. Tak napr. nižšie olefiny etylén a propylén reagujú s dialkylditiofosforečnými kyselinami za atmosferického tlaku veľmi ťažko, a ich adícia prebieha s dostatočnou rýchlosťou len za tlaku (7-70 atm.) a zvýšenej teploty [1]. S vyššími olefinmi a s olefinmi substituovanými elektrofilnými skupinami prebieha reakcia hladko, niekedy už pri normálnej teplote alebo pri miernom zahriatí a s veľmi dobrými výťažkami [2,3,4,5,6]. Adícia surových dialkylditiofosforečných kyselín na olefiny prebieha podľa Markovnikovho pravidla, čo je dosť zaujímavé, pretože väčšina adičných reakcií merkaptánov, tiolkarbónových kyselín a tiofenolov s olefinmi prebieha proti Markovnikovmu pravidlu. Zistilo sa však, že čistá 0,0-dietylditiofosforečná kyselina sa aduje na obchodný styren proti Markovnikovmu pravidlu. Adičná reakcia čistej dietylditiofosforečnej kyseliny s obchodným okténom-(1) prebieha za vzniku zmesi normálneho a abnormálneho adičného produktu. Zistilo sa ďalej, že adícia čistej dietylditiofosforečnej kyseliny na oktén-(1) prebieha v prítomnosti kuménhydroperoxydu za vzniku výlučne abnormálneho adičného

produktu. Surové dialkylditiofosforečné kyseliny musia teda obsahovať alebo špecifický katalyzátor pre normálnu adíciu, alebo redukčné činidlo, schopné eliminovať peroxydy prítomné v olefínoch, a tak usmerniť priebeh adície podľa Markovnikovho pravidla [1,7].

V tejto našej práci zaumienili sme si preskúmať možnosť adície dialkylditiofosforečných kyselín na dvojtitú väzbu substituovaných imidov bicyklo-/2.2.1/-heptén-(5)-2,3-dikarbónovej kyseliny, známych to synergetik pre insekticid pyretrum [8,9]. Zaujímalo nás najmä to, či sa vyvolanou zmenou štruktúry, t. j. spomínanou adíciou na dvojtitú väzbu čiže jej elimináciou prejaví význačnou mierou zmena pôvodnej synergickej insekticídnej účinnosti východiskovej látky. V druhom rade sme skúmali, či sa touto adíciou získané zlúčeniny neukážu keď nie synergickými, tak aspoň insekticídny, vzhľadom na to, že niektoré neutrálne estery dialkylditiofosforečných kyselín sú veľmi dobrými insekticídmi. Adukty zmieneného typu pripravili sme na porovnanie nielen na báze uvedených imidov, ale aj na báze dimetylésteru bicyklo-/2.2.1/-heptén-(5)-2,3-dikarbónovej kyseliny, ktorý je známou repelentnou látkou pre hmyz [10]. Uvažovaná adičná reakcia prebieha hľadko pri mierne zvýšenej teplote podľa nasledujúcich reakčných schém:

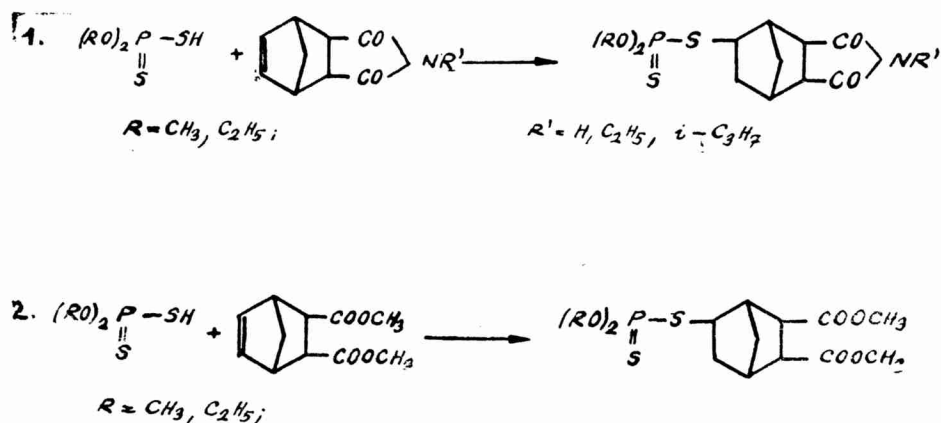
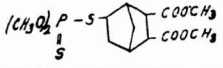
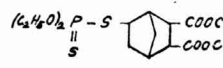
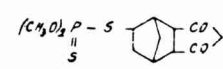
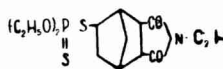
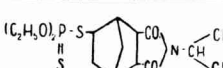


Schéma I.

Pri biologickom testovaní bolo zistené, že pripravené adičné zlúčeniny, uvedené v tabuľke 1, majú len veľmi nízku insekticídnu účinnosť. Naproti tomu synergická insekticídna účinnosť ostáva pri týchto látkach, napriek hlbokému zásahu do štruktúry molekuly východiskových imidov, resp. esterov, v podstate zachovaná, ako vidieť z tabuľky 2.

Tabuľka 1.

č.	Vzorec	mol. váha	B. t. °C	A n a l ý z a					
				vypočítané			nájsené		
				% P	% S	N %	% P	% S	% N
1.		368,41	88	8,41	17,40	—	8,83	17,87	—
2.		396,46	44,5	7,81	16,17	—	8,26	16,59	—
3.		321,36	90	9,64	19,97	—	10,01	20,18	—
4.		349,41	74	8,87	18,35	—	9,31	18,83	—
5.		377,46	57	8,21	16,99	—	8,46	17,22	—
6.		363,44	82	8,53	17,65	3,86	8,92	17,91	3,65
7.		391,50	60	7,91	16,38	3,58	8,20	17,00	3,63

Pre porovnanie synergického účinku niektorých vybraných a v tabuľke 2. uvedených látok, s účinkom analogických N-alkyl-bicyklo-/2.2.1/-heptén-(5)-2,3-dikarboximidov sa vykonali biologické testy na *Musca domestica* s výsledkami uvedenými v tabuľke 3.

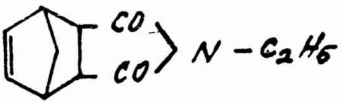
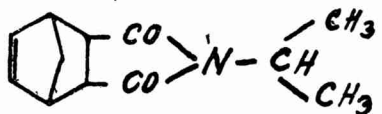
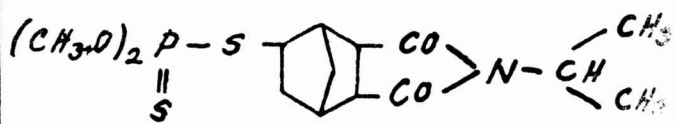
Z tabuľky 3 je zrejmé, že adíciou dialkylditiofosforečných kyselín na dvojitú väzbu N-alkyl-bicyklo-/2.2.1/-heptén-(5)-2,3-dikarboximidov nastáva len menší pokles pôvodnej synergickej účinnosti týchto látok, takže ostáva 65 — 70 % biologickej aktivity zachované.

Tabuľka 2.

Test č.	zlučienina	* IT ₅₀ pre Musca de- mestica
1.	$(CH_3O)_2P-S \begin{array}{c} \parallel \\ S \end{array} \text{---} \text{Cyclohexane ring} \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} > NH$	198
1.	$(CH_3O)_2P-S \begin{array}{c} \parallel \\ S \end{array} \text{---} \text{Cyclohexane ring} \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} > N-C_2H_5$	408
1.	$(C_2H_5O)_2P-S \begin{array}{c} \parallel \\ S \end{array} \text{---} \text{Cyclohexane ring} \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} > N-C_2H_5$	550
1.	$(CH_3O)_2P-S \begin{array}{c} \parallel \\ S \end{array} \text{---} \text{Cyclohexane ring} \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} > N-CH(CH_3)_2$	535
1.	$(C_2H_5O)_2P-S \begin{array}{c} \parallel \\ S \end{array} \text{---} \text{Cyclohexane ring} \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} > N-CH(CH_3)_2$	529
1.	$(CH_3O)_2P-S \begin{array}{c} \parallel \\ S \end{array} \text{---} \text{Cyclohexane ring} \begin{array}{c} COOCH_3 \\ COOCH_3 \end{array}$	360
1.	$(C_2H_5O)_2P-S \begin{array}{c} \parallel \\ S \end{array} \text{---} \text{Cyclohexane ring} \begin{array}{c} COOCH_3 \\ COOCH_3 \end{array}$	507

* IT₅₀ = index toxicity vypočítaný podľa vzorca $\frac{LD_{50} \text{ pyretrum}}{LD_{50} \text{ pyretra + synerg. látky}} \times 100$

Tabuľka 3.

Test č.	Zlúčenina	IT ₅₀
2.		562
2.		373
2.		722
2.		456

Experimentálna časť.

0,0-dialkyl S- N-alkyl-2,3-imidodikarboxy [bicyklo-/2.2.1/-heptyl-(5)] ditiofosfát

a

0,0-dialkyl S- {2,3-dikarbmetoxy [bicyklo-/2.2.1/-heptyl-(5)]} ditiofosfát.

0,22 mólu prísl. 0,0-dialkylditiofosforečnej kyseliny sa zmieša s 0,2 mólu imidu resp. esteru bicyklo-/2.2.1/-heptén-(5)-2,5-dikarbónovej kyseliny a reakčná zmes sa zahrieva 7 hodín na teplotu 60 °C. Po ochladení sa reakčná zmes zriedi 70 ml benzénu a premyje 50 ml 10 % roztoku Na₂CO₃. Po premytí a oddelení benzénovej vrstvy obsahujúcej surový produkt sa z nej oddestiloval benzén. Výťažky surových produktov sú takmer kvantitatívne. Čistilo sa viacnásobnou kryštalizáciou z petroléteru.

Fyzikálne a analytické dáta uvádzame v tabuľke 1.

Ďakujeme J. Krskovi z analytického oddelenia Výsk. ústavu agrochemickej technológie v Bratislave za starostlivé vykonanie analýz a kolektívu biologického oddelenia Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave za starostlivé stanovenie biologických testov.

S ú h r n

Pripravené boli nové zlúčeniny typu 0,0-dialkyl S- {N-alkyl-2,3-imido-dikarboxy [bicyklo-/2.2.1/-heptyl-(5)]} ditiofosfátu a 0,0-dialkyl S- {2,3-dikarbmetoxy [bicyklo-/2.2.1/-heptyl-(5)]} ditiofosfátu, vyznačujúce sa dobrou synergickou účinnosťou v zmesiach s pyretrom na *Musca domestica*, pričom bola zistená zaujímavá skutočnosť, že adíciou 0,0-dialkylditiofosforečných kyselín na dvojitú väzbu N-alkylimidov resp. esterov bicyklo-/2.2.1/-heptén-(5)-2,3-dikarbónovej kyseliny nastáva napriek nemalému zásahu do štruktúry molekuly len asi 30-35 % pokles pôvodnej synergickej insekticídnej účinnosti týchto zlúčenín. Naproti tomu bola zistená nemenej zaujímavá skutočnosť, že takto získané deriváty 0,0-dialkylditiofosforečnej kyseliny vyznačujú sa len veľmi nízkou insekticídnou účinnosťou. Uvažovaná adičná reakcia prebieha ľahko pri mierne zvýšenej teplote.

Literatúra:

1. Norman G. R., LeSuer W. M., Mastin T. W., J. am. chem. Soc. 74, 161 (1952)
2. Vladimirova I. L., Meľnikov N. N., Ž. Obšč. Chim. 26, 2569 (1956)
3. Gar K. A., Meľnikov N. N., Fadejev Ju. N., DAN, 94, 241 (1954).
4. Mastriukova T. A., Priležajeva E. N., Uvarova N. I., Šostakovskij M. E., Kabačnik M. I. Izv. AN. SSSR 1956, 443
5. Cassaday J. T., U. S. pat. 2.578.652 (1951)
6. Meľnikov N. N. Švecova-Šilovskaja K. D., Ž OCH 23, 1357 (1953)
7. Bacon W. E., Lesner W. M., J. am. chem. Soc. 76, 670 (1954)
8. Arnold H. W., Searle N. E., US. pat. 2.462.835 ref. Chem. Abstr. 43, 44211 (1949).
9. Hartzell A., Contribs. Boyce Thompson Inst. 15, 337
10. Perkow W., Die Insektizide, Hamburg 1956, 371.

Do redakcie dodané 8. V. 1958

О синергетиках пиретра (III)

Адидия 0,0-диалкилдитиофосфорных кислот на двойную связь эфиров и имидов бицикло-[2,2,1]-гептен-(5)-2,3-дикарбоновой кислоты

М. Фурдик, Й. Драбек

Выводы

Были приготовлены новые соединения типа 0,0-диалкил S-[N-алкил-2,3-имидодикарбокси {бицикло-[2,2,1]-гептил-(5)}]-дителиофосфата и 0,0-диалкил S-[2,3-дикарбметокси {бицикло-[2,2,1]-гептил-(5)}]-дителиофосфата отличающиеся хорошим синергическим действием в смесях с пиретром на *Musca domestica*, при чем был установлен интересный факт, что присоединением 0,0-диалкилдитиофосфорных кислот на двойную связь N-алкилимидов, эвент. эфиров бицикло-[2,2,1]-гептен-(5)-2,3 дикарбоновой кислоты вопреки малому вмешательству в структуру молекулы возникает приблизительно только 30—35% снижение первоначального синергического инсектицидного действия этих соединений. Наоборот, был установлен не менее интересный факт, что таким образом приготовленные дериваты 0,0-диалкилдитиофосфорной кислоты характеризуются лишь очень низким инсектицидным действием. Соображаемая реакция легко проходит при умеренно повышенной температуре.

ÜBER SYNERGISTEN DES PYRETHRUMS (III)

Addition von 0,0-Dialkyldithiophosphorsäuren an die Doppelbindung von Estern und Imiden der Bicyclo-[2,2,1]-hepten-(5)2,3-dicarbonsäure.

M. Furdik, J. Drábek

Zusammenfassung

Es wurden neue Verbindungen des Typs 0,0-Dialkyl-S- {N-alkyl-2,3-imidodicarboxy [bicyclo-/2,2,1/heptyl-(5)] } dithiophosphat und 0,0-Dialkyl-S- { 2,3-dicarboxymethoxy [bicyclo-/2,2,1/-heptyl-(5)] } dithiophosphat hergestellt, die sich durch eine gute synergistische Wirkung in Mischungen mit Pyrethrum auf *Musca domestica* auszeichnen, wobei die interessante Tatsache festgestellt wurde, dass durch Addition von 0,0-Dialkyldithiophosphorsäuren an die Doppelbindung von N-Alkylimiden bzw. Estern der Bicyclo-/2,2,1/-hepten-(5)-2,3-dicarbonsäure trotz eines durchaus nicht geringen Eingriffs in die Molekülstruktur nur ein etwa 30-35 % iges Absinken der ursprünglichen synergistischen Wirksamkeit dieser Verbindungen eintritt. Demgegenüber kann jedoch die nicht weniger interessante Tatsache verzeichnet werden, dass sich solcherweise erhaltene Derivate der 0,0-Dialkyldithiophosphorsäure nur durch eine sehr niedrige insektizide Wirksamkeit auszeichnen. Die in Betracht gezogene Additionsreaktion verläuft leicht bei mässig erhöhter Temperatur.

O ftalidoch a indandiónoch – (1,3) (IV)

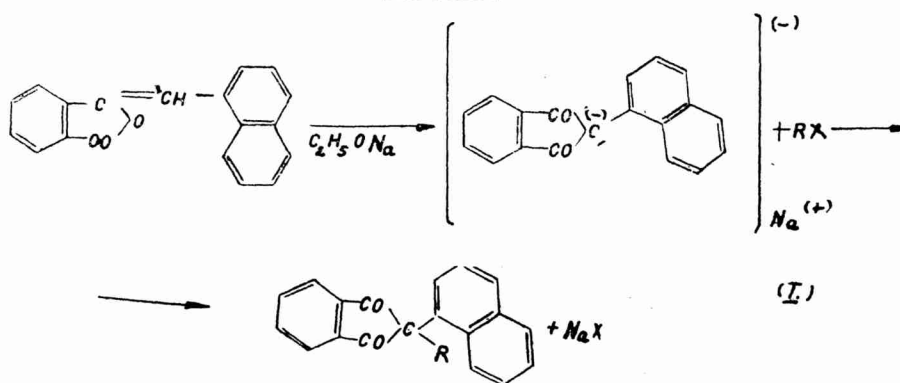
Príspevok k príprave nových derivátov 2-(α -naftyl)-indandiónu – (1,3), substituovaných v polohe 2 –.

M. FURDÍK, P. HRNČIAR, V. VAČOKOVÁ

Predmetom našej práce bola syntéza nových derivátov 2-(α -naftyl)-indandiónu-(1,3), substituovaných v polohe 2- pôsobením alkyl, resp. aralkylhalogenidov na sodnú soľ 2-(α -naftyl)-indandiónu-(1,3). Touto prípravou chceli sme preskúmať priebeh reakcie, čo sa týka výťažkov v závislosti od štruktúry halogenidovej komponenty a na výške reakčnej teploty, ako aj na reakčnom prostredí.

O príprave derivátov indandiónu-(1,3) je často zmienka v literatúre [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Prípravou derivátov 1-fenylindandiónu-(1,3) sa zaoberali Nathanson[7] a Gheorghiu[8]. Postup, ktorý sme si zvolili na získanie uvedených derivátov 2-(α -naftyl)-indandiónu-(1,3) sa líšil od postupu, ktorý použil Gheorghiu pri príprave analogických derivátov 2-fenylindandiónu-(1,3) [8] v tom, že sme nevychádzali zo sodnej soli indandiónu, ale z ftalidu, ktorý sa v prostredí etylalkoholátu sodného prešmykol na sodnú soľ indandiónu, reagujúcu s komponentou R-X podľa reakčnej schémy (I).

Schéma I.



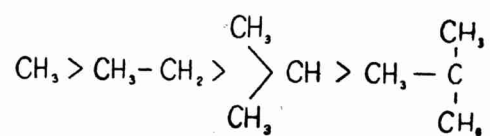
Keďže sme túto reakciu konali v slaboionizujúcom prostredí bezvodého etylalkoholu, dôvodne sme predpokladali, že reakčný mechanizmus bude typu nukleofilnej bimolekulárnej substitúcie (S_N2)

Obraz o prebehnutí reakcie medzi alkyljodidmi a sodnou soľou 2-(α -naftyl)-indandiónu-(1,3) zachytáva tabuľka 1., ktorú uvádzame nižšie.

Tabuľka 1.

Prostredie	Alkylhalogenid	Výťažky v %
Abs. C_2H_5OH	$CH_3 - J$	60
— „ —	$CH_3 - CH_2 - J$	50
— „ —	$\begin{array}{c} CH_3 \\ > CH - J \\ CH_3 \end{array}$	35
— „ —	$\begin{array}{c} H_3C \backslash \\ H_3C - C - J \\ H_3C / \end{array}$	0
abs. $n-C_4H_9OH$	$\begin{array}{c} H_3C \backslash \\ H_3C - C - J \\ H_3C / \end{array}$	0

Ako vidieť z tabuľky, je zrejmé, že s rastúcim a rozvetvenejším reťazcom výťažky klesajú, čo je v súlade s prácou Wislicenusa [9], zameranej na reakciu alkylhalogenidov so sodnou soľou acetoctanu etyl-natého, sledujúcej závislosť reakčnej rýchlosti od štruktúry alkylového reťazca. Podobne ako výsledky citovanej práce, i naše výsledky potvrdili platnosť predpokladu, že i v našom prípade ide o nukleofilnú substitúciu typu S_N2 vzhľadom na zistené poradie reakčnej rýchlosti podľa alkylu:



U terc. butyljodidu sme reakciu previedli za refluxovania nielen v prostredí abs. etylalkoholu, ale na porovnanie aj v prostredí abs. n-butylalkoholu, no i tak, t. j. pri vyššej reakčnej teplote sme dosiahli len negatívny výsledok. Možno predpokladať, že v tomto prípade prichádza do úvahy aj ďalší brzdiaci činiteľ, a to priestorové dôvody, pretože 3 objemné metylové skupiny terc. butylového reťazca budú prekážať pripojeniu 2-(α -naftyl)-indandiónového aniónu pri vytlačacej reakcii.

Aj pri nukleofilných substitúciách s alylbromidom, benzylchloridom a etylénchlórhydrínom sme postupovali podľa reakčnej schémy (I).

Reakcia metylénjodidu s 2-fenylindandiónom-(1,3) a tobôž s 2-(α -naftyl)-indandiónom-(1,3) nie je v literatúre opísaná. Vykonali sme ju podľa reakčnej schémy (I) v prostredí abs. etylalkoholu. Reakcia u 2-fenylindandiónu-(1,3) prebehla za odštiepenia jedného jódu ako aniónu, druhý atóm jódu ostal zachovaný aj vtedy, keď reakcia prebiehala pri vyššej teplote v prostredí abs. n-butylalkoholu. Naproti tomu metylénjodid nereagoval sa sodnou soľou 2-(α -naftyl)-indandiónu-(1,3) nielen v prostredí abs. etylalkoholu, ale ani v prostredí abs. butylalkoholu. Keďže reaktivita 2-fenylindandiónového a 2-(α -naftyl)-indandiónového aniónu je v postate rovnaká, jedinou príčinou toho, že neprebehne reakcia metylénjodidu sa sodnou soľou 2-(α -naftyl)-indandiónu-(1,3), väzí v priestorovej zábrane, vyplývajúcej z väčšej objemnosti naftylskupiny, zavesenej v polohe 2- v porovnaní s fenylskupinou. V inom prípade sme v práci [10] dokázali, že podobne záměna fenylskupiny za α -naftylskupinu stačila, aby u α -naftalftalidu prebehla z priestorových dôvodov prednostne substitučná bromácia na jadre a len potom adičná bromácia, kým u fenylanalóga je to obrátene.

Experimentálna časť.

2-Alkyl-2-(α -naftyl)-indandióny-(1,3) (I) (Alkyl : metyl-, etyl-, izopropyl-).

V banke s chlóralkaliovým uzáverom rozpustíme 6 g (0,024 mólu) α -naftalftalidu v 35 ml abs. etylalkoholu, pridáme 0,6 g (0,025 mólu) sodíka a zahrievame na vodnom kúpeli za refluxovania asi za 1 ½ hodiny, za tento čas nastane prešmyk ftalidu na indandión. Potom pridáme do reakčnej zmesi 0,025 mólu druhej reakčnej zložky, ktorou je príslušný alkyljodid. Po 6 hodinách zahrievania reakčnú zmes zbavíme filtráciou za tepla vypadnutého halogenidu sodného. Z filtrátu vypadnú po niekoľkohodinovom státi kryštálky očakávaného produktu, ktoré prečistíme aktívnym uhlím a kryštalizáciou z etylalkoholu.

Získané kryštálky metylderivátu sú slabožltej farby, b. t. 139-140 °C (Kofler). Pri etylderiváte sú kryštálky žltej farby, b. t. 122-123 °C (Kofler) a pri izopropylderiváte sú farby sýtožltej, b. t. 133-134 °C (Kofler). Výťažky sú pri metylderiváte 60 %, pri etylderiváte 55 % a pri izopropylderiváte 35 % teórie. Všetky tri substancie sú za studena dobre rozpustné v acetóne, za tepla v metylalkohole, etylalkohole, v benzéne a v toluéne.

2-Alkyl-2-(α -naftyl)-indandión-(1,3) (II)

Reakciu necháme prebehnúť obdobne ako u predošlého postupu (I) s tým rozdielom, že halogenidovou reaktantou je alylbromid. Ďalší postup sa líši v tomto: — Po prefiltrovaní reakčnej zmesi z filtrátu oddestilujeme alkohol a nezreagovaný alylbromid. Olejovitú masu, ktorú získame, povaríme s vodou, aby sme odstránili zvyšok bromidu sodného. Ostávajúci olej rozpustíme za tepla v chloride uhličitom a po povarení aktívnym uhlím roztok prefiltrujeme. Po niekoľkohodinovom státi roztoku vypadnú z neho kryštálky, ktoré prekryštalujeme z toluénu.

Obdržané kryštálky sú biele, b. t. 197-198 °C (Kofler). Výťažok je 55 % teórie.

2-Benzyl-2-(α -naftyl)-indandi α n-(1,3) (III)

Postup rovnaký ako pri príprave (II). Ako halogenidová zložka sa použil benzylochlo-
rid. Odlišné je len prečistenie, získanie surového produktu. Po prefiltrovaní reakčnej
zmesi prečistíme získané kryštáliky kryštalizáciou zo zmesi benzén-benzín (pomer
5:1). Získané biele kryštáliky b. t. 202-203 °C (Kofler) sú dobre rozpustné za studena
v acetóne, za tepla v benzéne a v toluéne, v etylalkohole sa veľmi zle rozpúšťajú.

Výťažok je 53 % teórie.

2-(β -hydroxyetyl)-2-(α -naftyl)-indandi α n-(1,3) (IV)

Postup prípravy lišiaci sa od postupu (I) len použitím abs. n-butylalkoholu ako reak-
čného prostredia namiesto abs. etylalkoholu a reakčnou dobou 8 hodín namiesto 6 ho-
dín. Po skončení reakcie oddestilujeme n-butylalkohol a nezreagovaný etylénchlórhyd-
rín. Získanú olejovitú masu povaríme vodou, aby sme odstránili pri reakcii vzniknutý
chlorid sodný. Premytý olej rozpustíme za varu v toluéne a roztok prefiltrujeme.
Z filtrátu vypadnú stáťím biele kryštáliky b. t. 190-191 °C. (Kofler).

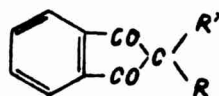
Výťažok obnáša 25 % teórie.

2-Jódmetyl-2-fenylindandi α n-(1,3) (V)

Postup prípravy podľa (IV). Reaktanty sú: benzalftalid a metylénjodid. Prečistenie
surového produktu je takéto. Po ukončení reakcie sa reakčná zmes za tepla prefiltruje.
Po vychladnutí filtrátu vypadávajú kryštáliky, ktoré prekryštalujeme zo zmesi acetón-
voda (pomer 2:1). Ďalšiu kryštalizáciu uskutočňujeme z benzénu.

Získané kryštáliky sú slabo žltkastej farby b. t. 198-199 °C (Kofler)
a sú rozpustné za studena v chloride uhličitom, chloroforme, acetóne,
za tepla sú dobre rozpustné v benzéne, toluéne, málo rozpustné v etyl-
alkohole. Výťažok obnáša 45,5 % teórie.

Analytické dáta syntetizovaných zlúčenín uvádzame v tabuľke 2.



R	R'	M. v.	B. t. °C (Kofler)	Analýza					
				C %		H %		J %	
				teor.	nájd.	teor.	nájd.	teor.	nájd.
	CH ₃	286,31	139-140	83,75	83,55	4,88	4,76		
— „ —	C ₂ H ₅	300,34	122-123	83,56	83,10	5,37	5,28		
— „ —	i-C ₃ H ₇	314,36	133-134	84,07	83,70	5,75	5,68		
— „ —	CH ₂ =CH-CH ₂	312,35	197-198	84,53	84,21	5,19	5,07		
— „ —	-CH ₂	362,45	202-203	86,16	86,15	5,01	5,05		
— „ —	CH ₂ -CH ₂ OH	316,37	190-191	79,49	79,10	5,08	4,91		
	CH ₂ J	362,17	198-199					34,81	34,62

Ďakujeme J. Krskovi z analytického oddelenia Výsk. ústavu agrochemickej technológie v Bratislave za starostlivé vykonanie analýz.

S ú h r n.

Práca pojednáva o príprave nových neopísaných derivátov 2-(α -naftyl)indandiónu-(1,3), substituovaných alkyl-, alkenyl-, aralkylskupinami resp. hydroxyetyl skupinou a určuje reakčný mechanizmus vzniku týchto zlúčenín. V práci sa ďalej porovnáva reakcia metylénjodidu na jednej strane so sodnou soľou 2-fenylindandiónu-(1,3) a na druhej strane so sodnou soľou 2-(α -naftyl)-indandiónu-(1,3) a ozrejmuje sa zástoj pries- torovej zábrany pre priebeh tejto reakcie.

L i t e r a t ú r a:

1. Braun J., Ber. **28**, 1388 (1895)
2. Blanck, Ber. **29**, 2376 (1896)
3. Wislicenus W. Kötze A., Ann. **252**, 72 (1889)
4. Goldberg, Ber. **33**, 2818 (1900)
5. Wanag F., Ber., **69**, 1066 (1936)
6. Keimatsu, J. Pharm. Soc. Japan **53**, 257-64 (1933) (Chem. Zentrbl. 1934 I. 2745.)
7. Nathanson, Ber. **26**, 2576 (1893)
8. Gheorghiu G. h., J. prakt. Chem. (2) **146**, 193 (1936)
9. Wislicenus J., Ann **212**, 232 (1882)
10. Hrnčiar P., Krasnec L., Furdík M., Chem. Zvesti **10**, 12 (1956).

Do redakcie dodané 20. VI. 1958

О фталидах и индандионах — (1,3) (IУ)

Статья о приготовлении новых дериватов 2-(α -нафтил)-индандиона -(1,3), субституированных в положении 2-

М. Фурдик, Р. Грнчар, В. Вацкова

Выводы

Работа трактует о приготовлении неописанных дериватов 2-(α -нафтил)-индандиона-(1,3), субституированных алкил-, алкенил-, аралкил группами, эвент. гидроксиметил группой и ставит механизм реакции возникновения этих соединений. В работе дальше сравнивается реакция метилениодида с одной стороны с содной солью 2-фенилиндандиона-(1,3) и с другой стороны с содной солью 2-(α -нафтил)-индандиона -(1,3) и уясняется функция просторного препятствия на случай процесса этой реакции.

ÜBER PHTALIDE UND INDANDIONE-(1, 3) (IV)

Beitrag zur Herstellung neuer in der 2-Stellung substituierter Derivate des 2-(α -Naphthyl)-indandions-(1,3).

M. Furdík, P. Hrnčiar, V. Vačková

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit behandeln die Autoren die Herstellung neuer und bisher nicht beschriebener Derivate des 2-(α -Naphthyl)-indandions-(1,3), welche durch Alkyl-, Alkenyl-, Aralkylgruppen resp. durch eine Hydroxyäthylgruppe substituiert sind, wobei sie den Reaktionsmechanismus der Entstehung dieser Verbindungen bestimmen. In dieser Arbeit wird ferner die Reaktion von Methylenjodid einerseits mit dem Na-Salz des 2-Phenylindandions-(1,3) und andererseits mit dem Na-Salz des 2-(α -Naphthyl)-indandions-(1,3) verglichen und die Rolle der sterischen Hinderung für den Verlauf dieser Reaktion verständlich gemacht.

Príspevok k spoznaniu obsahu a účinnosti buxusových alkaloidov

J. TAMCHYNA, J. ZEMANÍK, V. DOHNÁLOVÁ

V poslednom čase obohatili naše poznatky o alkaloidoch z *Buxus sempervirens* L. najmä práce Schlittlera (1,2,3). Nepochybne dôležitým podnetom k širšiemu rozpracovaniu problematiky týchto látok bola okrem iného aj snaha o charakterizovanie ich hypotenzívneho pôsobenia (5). Doterajšie práce zreteľne poukazujú na to, že *Buxus sempervirens* L. (BSL) obsahuje prinajmenej 7 alkaloidov, ktorých konštitúcia nebola dodnes presne stanovená.

Rastlina *Buxus sempervirens* L. je u nás hodne rozšírená. Podľa našich informácií pestuje sa však len na niekoľko málo miestach súčasne vo viacerých varietách. Azda najznámejším miestom v ČSR po tejto stránke je Arboretum SAV v Mlyňanoch pri Zl. Moravciach, kde sa pestuje trvale a už dlhšie ako 50 rokov viac variet (odrôd) tejto rastliny za klimaticky výhodných podmienok. Okrem bežného *Buxus sempervirens* L. sú tam vo väčších porastoch tieto variety: BSL var. *angustifolia*, BSL var. *albovariegata*, BSL var. *sufruticosa*, BSL var. *latifolia macrophylla hort.* Be a n a *Buxus microphylla japonica*. Pretože všetky tieto buxusové variety sa trvale pestovali za celkom rovnakých podmienok, dávajú tým, podľa nášho názoru, dobrú príležitosť na to, aby sa mohol navzájom porovnať obsah ich alkaloidov a aby sa urobil pokus, ktorým by sa dali tak isto zistiť prípadné podstatnejšie rozdiely v hypotenzívnej účinnosti súhrnov alkaloidov, izolovaných z jednotlivých variet. Možno predpokladať, že takéto zistenia môžu prípadne usmerniť ďalšie práce v izolácii, delení a charakterizovaní buxusových alkaloidov.

Experimentálna časť

Vetvičky všetkých menovaných variet *Buxusu sempervirens* L. sa zbierali v septembri 1956 v uvedenom Arborete v Mlyňanoch a usušili sa pri teplote 40 °C v teplovzdušnej sušiarňi. Suché listy zbavené drevnatých častí alebo tohoročné výhonky sa potom jemne rozomleli v kladivkovom mlyne a takto sa použili na extrakciu. Po predbežných informáčných extrakciách benzénom a niektorými inými rozpúšťadlami rozhodli

sme sa používať extrakciu metanolom, pričom sme sa pridržovali v hlavných rysoch schémy, odporúčanej Schlittlerom, Heuslerom a Friedrichom (1).

Tab. 1.

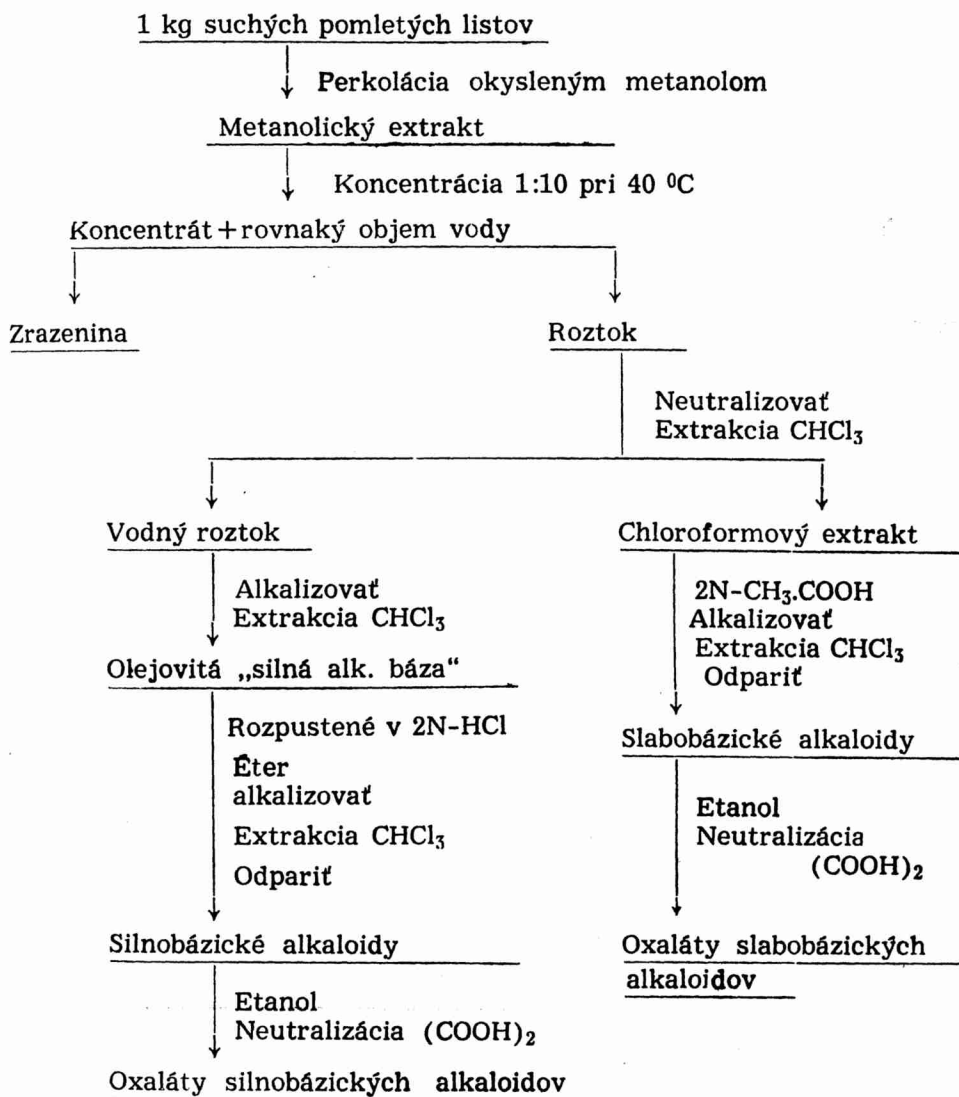
Výťažok čistej pri 40 °C vysušenej drogy vzhľadom na pôvodné množstvo čerstvého materiálu.

Rastlina	Výťažok čistej suchej drogy
<i>Buxus sempervirens</i> L.	33,1 %
<i>Buxus semp.</i> L. var. <i>albovariegata</i>	33,1 %
<i>Buxus semp.</i> L. var. <i>sufruticosa</i>	41,9 %
<i>Buxus semp.</i> L. var. <i>angustifolia</i>	27,1 %
<i>Buxus semp.</i> L. var. <i>latifolia macrophylla hort.</i> Bean	16,2 %
<i>Buxus microphylla japonica</i>	28,8 %

1 kg suchej drogy sa nechal napučať s 1000 ml metanolu s pridaním 5 % ľadovej kyseliny octovej a dal sa do skleného perkolátora. Perkolácia sa vykonala 9 litrami extrahovadla (metanol s 5 % ľad. kys. octovou) rýchlosťou 5 ml za 1 minútu. Tmavozelený extrakt sa potom vákuove pri teplote nepresahujúcej 40 °C zahustil na 1/10 objemu. Nato sa koncentrovaný roztok zriedil vodou v pomere 1:1 a táto zmes sa nechala 24 hodín stáť. Vylúčená zrazenina (prevažne chlorofyl) sa odfiltrovala cez filtračný papier a filtrát sa znova zahustil ako predošle na objem 1/3 a za chladu sa zneutralizoval 10 N lúhom sodným (až do neutrálnej reakcie) na pH 6,8 – 7,2. Takýto zneutralizovaný koncentrovaný extrakt sa potom dlho vytrepával chloroformom, až reakcia na alkaloidy (Mayerovým činidlom) bola negatívna. Spolu zliate chloroformové extrakty sa ďalej vytrepávali 30 ml 2 N kyseliny octovej späť až do negatívnej reakcie na alkaloidy. Tieto octové extrakty sa spojili, zalkalizovali ako predošle a opäť sa vytrepali chloroformom. Chloroformový extrakt, odparený pri teplote do 40 °C (vznikla hnedá olejovitá tekutina) sa spracoval na oxaláty tak, že po rozpustení v päťnásobnom množstve 96 % alkoholu sa stitroval (na lakmus) alkoholickým roztokom kyseliny oxalovej. Pritom vypadol biely amorfný produkt, ktorý sa nechal 24 hodín stáť pri 5 °C a po odsatí tekutiny sa potom prečistil chloroformom. Týmto postupom sa nám podarilo získať frakciu ktorú sme nazvali obdobne ako Schlittler „oxaláty slabobázických alkaloidov“.

Neutrálny vodný extrakt (zvyšok), ktorý ostal po vytrepávaní chloroformom, zalkalizoval sa roztokom hydroxydu sodného na pH 10 a znova sa rýchle vytrepával chloroformom (celkom 10-krát) obdobne ako v predošlej časti. Takto získané chloroformové extrakty sa spojili a vysušili (bezvodou potašou), prefiltrovali a odparili vo vákuu

S c h é m a



pri 35-40 °C. Tak sa získal odparok, ktorý sa rozpustil v 2N kyseline soľnej, prefiltroval a znova 2-3 krát pretrepal éterom. Potom sa roztok zalkalizoval 10N lúhom sodným a opäť vytrepal chloroformom. Chloroformový extrakt bol po odparení prevedený na oxaláty obdobným spôsobom ako v predošlom prípade. Takto sme získali tzv. „oxaláty silnobázických alkaloidov“. Výsledky udáva tabuľka.

Tabuľka 2.

Množstvo získaných surových alkaloidov a ich oxalátov z 1 kg suchej drogy a percentuálne vyjadrenie obsahu všetkých alkaloidov.

Rastlina	Množstvo slabobázických alkaloidov v g	Množstvo silnobázických alkaloidov v g	Množstvo oxalátových slabobázických alkaloidov		Množstvo oxalátových silnobázických alkaloidov		Množstvo všetkých alkaloidov ako oxaláty v %
			v g	v %	v g	v %	
<i>Buxus sempervirens</i> L.	7,25	5,21	5,18	0,52	3,24	0,32	0,84
<i>Buxus sempervirens</i> L. var. <i>albovariegata</i> (bie- lostrakatý)	9,20	4,02	6,87	0,69	4,15	0,42	1,11
<i>Buxus sempervirens</i> L. var. <i>suffruticosa</i> (nízky)	5,50	1,84	4,71	0,47	1,75	0,18	0,65
<i>Buxus sempervirens</i> L. var. <i>angustifolia</i> (úz- kolistý)	10,01	9,52	10,04	1,00	3,87	0,39	1,39
<i>Buxus sempervirens</i> L. var. <i>latifolia macro-</i> <i>phylla</i> hort. Bean	4,40	4,01	4,08	0,41	4,30	0,43	0,84
<i>Buxus microphylla</i> ja- ponica	8,00	2,82	7,15	0,72	2,18	0,22	0,94

Z tabuľky vidieť, že obsah alkaloidov v jednotlivých buxusových varietách značne kolíše. V celkovom obsahu alkaloidov sú tu rozdiely od najmenšieho obsahu 0,6 %, ako sme zistili v *BSL* var. *sufruticosa*, až do najväčšieho obsahu 1,4 % v *BSL* var. *angustifolia*. Vždy je obsah slabobázických oxalátov vyšší s výnimkou *BSL*, var. *latifolia macrophylla hort.* *Bean* (avšak aj tu dosahuje iba hodnotu silnobázických oxalátov).

Ako liečivo bol buxus používaný najrozličnejšie už od dávnych čias, najčastejšie vo forme odvarov. No poznatky o hypotenzívnom pôsobení buxusu, i keď nejednotné a neúplné, boli získané iba novšie. V našej literatúre sa zmieňuje o tom *Švec* (4). Pozitívne údaje o hypotenzívnom účinku alkaloidov z buxusu prinášajú i *Vincent*, *Sero* a *Kaurent* (5) *Délas*, *Dulucq*, *Mathou*, *Stanislas* a *Ravonneaux* (6), *Vincent*, *Mathon* (7).

Naše experimenty boli zamerané na zistenie, či izolované čisté zmesi alkaloidov z viacerých druhov buxusu, ktoré rastú u nás, majú hypotenzívne účinky a aké sú po tejto stránke najmä ich vzájomné kvantitatívne vzťahy.

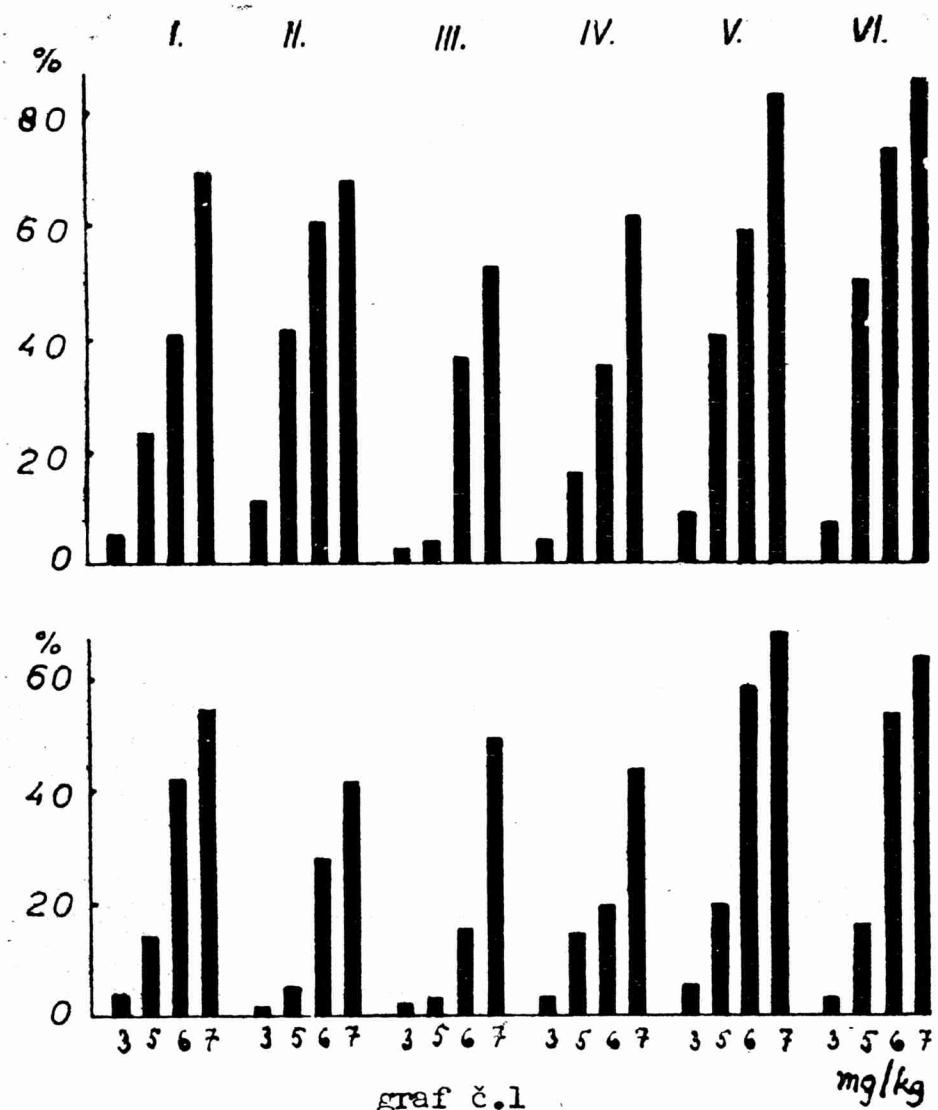
Materiál a metodika.

Týmto spôsobom extrahované čisté zmesi slabých a silných báz alkaloidov zo 6 druhov buxusu, rozpustené v 0,3 % kyseline vínnej (tak, že pripravené roztoky mali pH=5) sme preskúšali na hypotenzívne pôsobenie na 46 dospelých králikoch o váhe 2,3–2,8 kg v uretanovej narkóze (1 mg/kg ip.) štandardnou metódou mechanickej registrácie krvného tlaku z a.carotis pomocou ortuťového manometra. Dýchanie bolo registrované z trachey pomocou Mareyovho bubienka a činnosť srdca sa sledovala elektrokardiograficky. Intravenózna aplikácia látok sa uskutočňovala pomocou infúznej pumpy cez kanylu trvale zavedenú vo v.femoralis štandardnou rýchlosťou :1 ml=20 mg=2 min. Vplyv vybraných alkaloidov na sérovú cholinesterázu sa stanovoval* podľa originálnej metódy podľa *Michela* (8) v modifikácii *Janoka* a *Líšku* (9) na dospelých nenarkotizovaných králikov o váhe 2,4–2,9 kg, ktorým sa krv odoberala pred pokusom, o 7 min. 45 min a 3 h po intravenózne aplikácii 6–7 mg/kg buxusových alkaloidov: var. *latifolia macrophylla hort.* *Bean*, var. *albovariegata*, var. *obyčajná* a var. *angustifolia*

Výsledky.

Krvný tlak sme hodnotili meraním maximálneho poklesu stredného tlaku a vyjadrili sme ho na grafe č. 1 ako čierne stĺpce pre rozličné dávky, pričom každý stĺpec je priemerná hodnota poklesu z 3–4 aplikácií.

* Vyšetrenie sérovej cholinesterázy vykonala Z. Majerová, prom. biochem. z Ústavu hygieny práce a chorôb z povolania, za čo jej touto cestou vyslovujeme svoje poďakovanie.

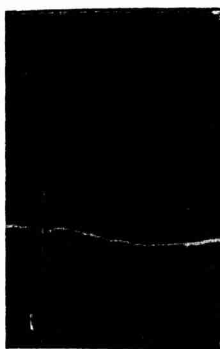


graf č.1

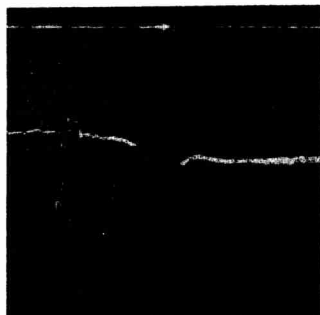
Graf č. 1.

Na grafe č. 1. sú uvedené priemerné poklesy artériálneho krvného tlaku u narkotizovaných králikov po podaní dávok 3, 5, 6, 7 mg/kg buxusových alkaloidov: I=*Buxus sempervirens* L., II=*Buxus sempervirens* L. var. *angustifolia*, III=*Buxus microphylla* japonica, IV=*Buxus sempervirens* L. var. *sufruticosa*, V =*Buxus sempervirens* L. var. *albovariegata* a VI. *Buxus sempervirens* L. var. *latifolia macrophylla* hart. Be an. Horné stĺpce označujú zmesi silnobázických alkaloidov, dolné su zmesi slabobázických alkaloidov.

Charakter a priebeh zmien krvného tlaku je zachytený na vybraných kymozáznamoch na tab. č. 3.



1



2



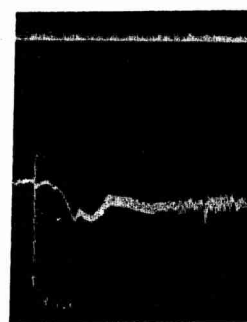
3



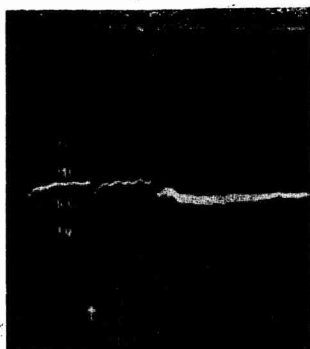
4



5



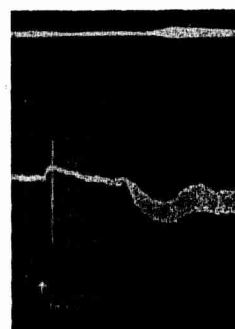
6



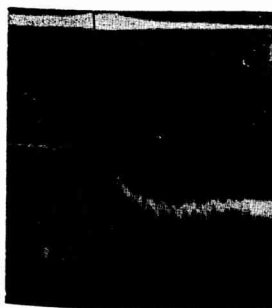
7



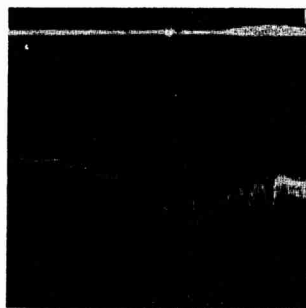
8



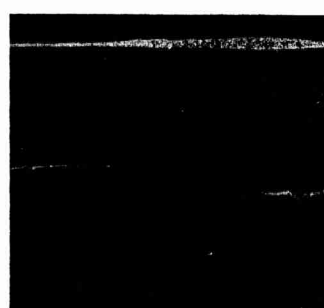
9



10



11

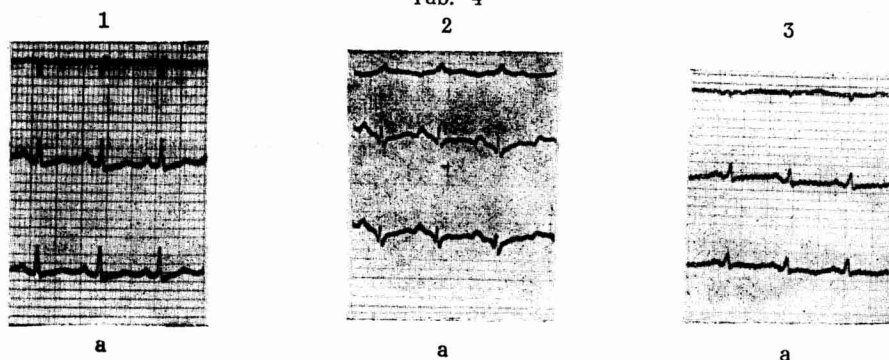


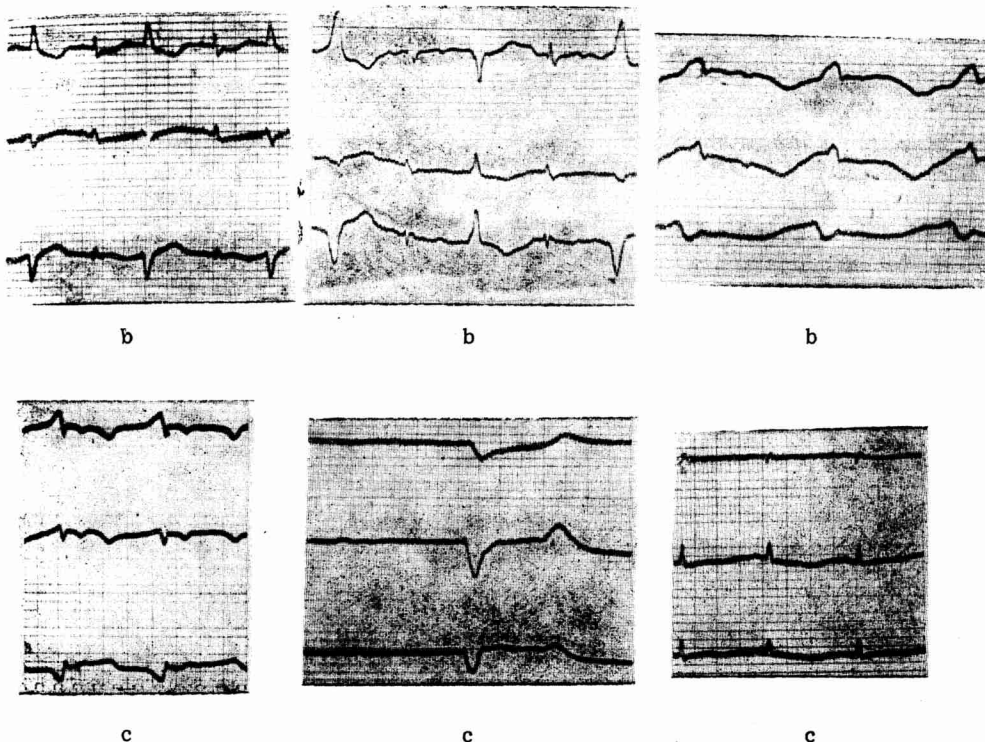
12

Na každom kymozázname je hore zaregistrované dýchanie a pod ním krvný tlak. Začiatok intravenózneho aplikácie je označený šípkou, ktorá je na začiatku označenia rýchlosti posunu kymopapiera (1 min).

- 1=králik ♀ 2,4 kg: aplikované 3 mg/kg zmesi silnobázických alkaloidov z *Buxus semp. L.*
- 2=králik ♀ 2,35 kg: aplikované 5 mg/kg zmesi slabých báz alkaloidov z *Buxus semp. L.*
- 3=králik ♂ 2,5 kg: aplikované 7 mg/kg zmesi silných báz alkaloidov z *Buxus semp. L. var. latifolia macroph. hort. B e a n.*
- 4=králik ♀ 2,4 kg: aplikované 6 mg/kg zmesi slabých báz alkaloidov z *Buxus semp. L. var. angustifolia.*
- 5=králik ♀ 2,3 kg aplikované 7 mg/kg zmesi slabých báz alkaloidov z *Buxus semp. L. var. albovariegata.*
- 6=králik ♂ 2,5 kg: aplikované 7 mg/kg zmesi slabých báz z *Buxus semp. L. var. albovariegata.*
- 7=králik ♀ 2,35 kg: aplikované 6 mg/kg zmesi silných báz alkaloidov z *Buxus semp. L. var. sufruticosa.*
- 8=králik ♂ 2,30 kg: aplikované 7 mg/kg slabých báz alkaloidov z *Buxus microphylla japonica.*
- 9=králik ♂ 2,75 kg: aplikované 6 mg/kg zmesi silných báz alkaloidov z *Buxus semp. L. var. angustifolia.*
- 10=králik ♂ 2,6 kg: aplikované 6 mg/kg zmesi silných alkaloidov z *Buxus semp. L.*
- 11=králik ♀ 2,45 kg: aplikované 7 mg/kg zmesi silných báz alkaloidov z *Buxus semp. L. var. albovariegata.*
- 12=králik ♂ 2,6 kg: aplikované 6 mg/kg zmesi slabých báz z *Buxus semp. L. var. latifolia macrophylla hort. B e a n.*

Tab. 4





- 1=králik ♂ 2,55 kg a= EKG pred aplikáciou
 b= EKG po aplikácii 6 mg/kg zmesi slabých báz alkaloidov z Buxus semp. L.
 c= EKG po aplikácii ďalších 7 mg/kg zmesi slabých báz z Buxus semp. L.
- 2=králik ♀ 2,45 kg a= EKG pred aplikáciou
 b= EKG po aplikácii 6 mg/kg zmesi silných alkaloidov z Buxus semp. L. var. elbovariegata
 c= EKG po tretej opakovanej aplikácii niekoľko minút pred exitom. (Extrémna bradykardia)
- 3=králik ♂ 2,3 kg a= EKG pred aplikáciou
 b= EKG po aplikácii 7 mg/kg zmesi silných báz alkaloidov z Buxus semp. L. var. latifolia hort. Bean
 c= úprava EKG po iv.podaní atropínu (3 mg/kg).

Grafy dokumentujú hypotenzívny, dlhší čas trvajúci, kvalitatívne podobný pokles krvného tlaku u všetkých zmesí buxusových alkaloidov. Po vyšších dávkach vzniká okrem poklesu krvného tlaku aj zväčšenie amplitúdy aj extrasystolia.

Z elektrokardiografických nálezov sme vybrali 3 charakteristické prípady na tab. č. 4.

Diskusia

Ako ukazujú výsledky našich experimentov, izolované alkaloidy všetkých 6 druhov buxusu majú kvantitatívne i kvalitatívne podobný, pritom jasne vyhranený hypotenzívny vplyv (graf č. 1, tab. č. 3). Kvantitatívne rozdiely v účinnosti sú pomerne malé – účinné dávky sa pohybujú medzi 3-7 mg/kg u všetkých, pričom dávky 8-10 mg/kg spôsobujú v prevažnej väčšine zvierat už exitus (pri uvedenej rýchlosti iv.aplikácie). Sú teda značne toxické s malou „terapeutickou“ šírkou. Je však určitý rozdiel v účinnosti medzi zmesami slabých a silných báz alkaloidov. Niektoré silné bázy sa ukazujú byť účinnejšie, čo súvisí aj s ich vyššou toxicitou.

Príčinou toho je najmä rovnaký spôsob izolácie podobne účinných princípov. Poklesy krvného tlaku pri účinnejších dávkach sú vždy dlhodobé a návrat krvného tlaku k východiskovým hodnotám sa deje pomaly, ba po vyšších dávkach je pokles trvalý (tab. č. 1). Medzi účinnými a toxickými dávkami bol zistený relatívne malý rozdiel, čo hovorí v neprospech praktického využitia týchto alkaloidov, pričom je tu aj súvis s ich nárazovým pôsobením pri rýchlejšej aplikácii. Preto bolo treba podávať skúmané látky pomaly a vždy rovnakou rýchlosťou. Pri rýchlej aplikácii je pokles krvného tlaku taký prudký, že môže dôjsť k exitu pokusného zvieraťa aj pri nižšej dávke.

Spôsob, akým buxusové alkaloidy znižujú krvný tlak, nie je asi jednotný, čo môže byť zapríčinené tým, že sa jedná o zmes odchyľne pôsobiacich alkaloidov ako aj tým, že jednotlivé alkaloidy pôsobia na viaceré fyziologické mechanizmy zúčastnené na vytváraní a regulácii krvného tlaku. V našich pokusoch sme mohli jednoznačne zistiť, že atropinizácia pokusného zvieraťa značným spôsobom znižuje vplyv všetkých našich extraktov ako na krvný tlak, tak aj na činnosť srdcovú (tab. č. 4). Podobný vplyv má aj obojstranné preťatie n. vagus.

Z okolností, že ako preventívne, tak aj terapeuticky nebolo možné týmto spôsobom celkom odstrániť vplyv alkaloidov na krvný tlak a EKG nasvedčuje, že nejde iba o parasimpatikotropný účinok. Jedná sa tu pravdepodobne aj o spolupôsobenie centrálne priamo na vazomotorické centrum alebo i periférne na cievy, ako aj na samo srdce. EKG svedčí aj pre ischemiu, resp. poškodenie srdcového svalu, poškodenie tvorby vzruchov aj ich vedenia (bradykardia, bigeminia, polytropná komorová extrasystolia, atrioventrikulárna blokáda, známky vagového vplyvu a poškodenia srdcového svalu – tab. č. 4).

Na druhej strane vyšetrením vplyvu vyšších dávok niektorých zmesí týchto alkaloidov nemohli sme v akútnom pokuse potvrdiť v literatúre sa nachádzajúcu zmienku o znižovaní sa hladiny celkovej cholinesterázy v krvi. Naše vyšetrenia ukázali, že aktivita celkovej cholinesterázy v krvi bola u našich králikov 32,2 jednotiek a nezmenila sa ani do 3 hod. po iv. podaní. Nedá sa teda vysvetľovať pokles TK na základe poklesu celkovej cholinesterázy v plazme.

Vplyv na dýchanie nebol taký jednoznačný. Vo väčšine sa po podaní alkaloidov znížilo dýchanie, no niekedy sa aj zvýšilo alebo sa nemenilo. Zásah do mechanizmu a regulácie dýchania nie je taký homogénny a závisí pravdepodobne aj od iných okolností (narkóza, rýchlosť poklesu TK, alkalická rezerva a CO₂, dávka alkaloidov a iné). Podobné konštatovali aj iní autori (Vincent, Sero, Kaurent).

S ú h r n.

Boli izolované alkaloidy z rastlín *Buxus sempervirens* Linné, *Buxus sempervirens* L. var. *albovariegata*, *Buxus sempervirens* L. var. *sufruticosa*, *Buxus sempervirens* L. var. *angustifolia*, *Buxus sempervirens* L. var. *latifolia macrophylla hort.* B e a n a *Buxus microphylla japonica*. Všetky alkaloidy boli izolované ako oxaláty, rozdelené u každej rastliny do dvoch frakcií podľa bazicity a porovnaný ich obsah. Najväčšie množstvo alkaloidov sa nachádza v rastline *Buxus sempervirens* L. var. *angustifolia* (1,4 %), najmenšie v rastline *Buxus sempervirens* L. var. *sufruticosa* (0,6 %). Všetky rastliny pochádzajú z jedinej lokality (Arboretum SAV, Mlyňany) a boli pestované za zhodných podmienok. Ďalej bolo porovnané hypotenzívne pôsobenie alkaloidov z jednotlivých rastlín, ktoré nejavia významnejších rozdielov. Pre ďalšie štúdium buxusových alkaloidov je najvýhodnejšie ich získavanie z rastliny *Buxus sempervirens* L. var. *angustifolia*, vzhľadom k najvyššiemu obsahu alkaloidov i z hľadiska hypotenzívneho pôsobenia.

L i t e r a t ú r a

1. Schlittler E., Heusler K., Friedrich W.: *Helv. Chim. acta* 32, 2209 (1949)
2. Heusler K., Schlittler E.: *Helv. Chim. acta* 32, 2226 (1949)
3. Schlittler E., Friedrich W.: *Helv. Chim. acta* 33, 873 (1950); *Helv. Chim. acta* 33, 878 (1950)
4. Švec F.: *Farmakodynamika liekov*, Vydavateľstvo Slovenskej akadémie vied, Bratislava, 1956
5. Vincent D., Sero J., Kaurent R.: *Thérapie* 3, 29 (1948)
6. Délas R. a spol.: *Toulouse med.* 49, 57 (1948); *Exc. Med. II.* 1948, 6583, str. 1488
7. Vincent D., Mathoun T.: *Compt. Rend.* 220, 474 (1945)
8. Michel H. O.: *J. Lab. Clin. Med.* 1564, 34, 1948
9. Janok J., Liška Š.: *Pracovní lékařství* 6, 273, 1955

Do redakcie dodané 4. II. 1958

Заметка к определению количества и действия буксусовых алкалоидов

Тамхина Й., Земаник Й., Догналова В.

Выводы

Были изолированы алкалоиды из растений *Buxus sempervirens* Linné, *Buxus sempervirens* L. var. *albovariegata*, *Buxus sempervirens* L. var. *sufruticosa*, *Buxus sempervirens* L. var. *angustifolia*, *Buxus sempervirens* L. var. *latifolia macrophylla* hort. Bean и *Buxus microphylla japonica*. Все алкалоиды были изолированы во форме оксидатов, разделенные у каждого растения на две фракции в зависимости от их щелочности. Также проводилось сравнение найденных количеств алкалоидов в приведенных растениях. Самое большое количество алкалоидов находится в растении *Buxus sempervirens* L. var. *angustifolia* (1,4%), самое низкое в растении *Buxus sempervirens* L. var. *sufruticosa* (0,6%). Все растения происходят из того же самого места (Арборетум САН, Млиняны) и были разведены при подходящих условиях. Далее были сравнены гипотензивное действие алкалоидов приобретенных из отдельных растений, которые не отличаются значительно друг от друга. Ради дальнейшего изучения буксусовых алкалоидов самое выгодное их приобретение из растения *Buxus sempervirens* L. var. *angustifolia*, ввиду самого большого количества алкалоидов и тоже смотря к их гипотензивному действию.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Buxusalkaloide und ihrer Wirkung

Tamchyna J., Zemaník J., Dohnálová V.

Zusammenfassung

Es wurden Alkaloide aus Pflanzenarten *Buxus sempervirens* Linné, *Buxus sempervirens* L. var. *sufruticosa*, *Buxus sempervirens* L. var. *angustifolia*, *Buxus sempervirens* L. var. *latifolia macrophylla* hort. Bean und *Buxus microphylla japonica* isoliert. Alle Alkaloide wurden als Oxalate isoliert, bei jeder Pflanzengattung nach Basizität in zwei Fraktionen verteilt und deren Gehalt gegenseitig verglichen. Der grösste Alkaloiden-Gehalt befindet sich in der Pflanze *Buxus sempervirens* L. var. *angustifolia* (1,4 %), der niedrigste in der Pflanze *Buxus sempervirens* L. var. *sufruticosa* (0,6 %). Alle Pflanzen stammen von einer einzigen Lokalität (Arboretum der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Mlyňany) und waren bei denselben Verhältnissen gezüchtet. Es wurde weiters die hypotensive Wirksamkeit der Alkaloide von einzelnen Pflanzen verglichen, wobei es sich gezeigt hat, dass da keine augenfälligen Unterschiede existieren. Für das weitere Studium der Buxusalkaloide ihre Erwerbung aus der Pflanzengattung *Buxus sempervirens* L. var. *angustifolia* am Vorteilhaftesten ist und zwar wegen des grössten Alkaloidgehaltes, als auch wegen der hypotensiven Alkaloid - Wirksamkeit.

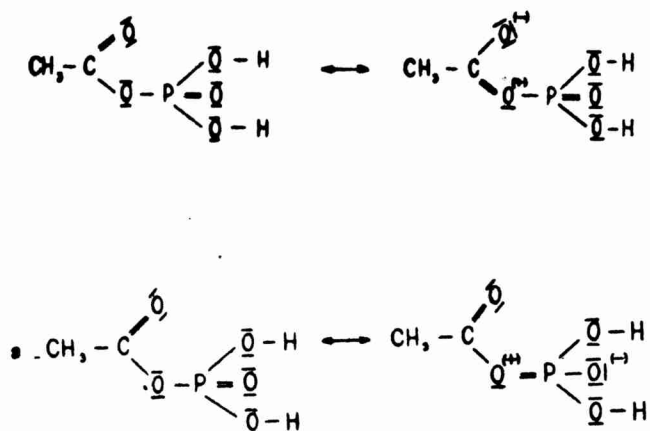
**Povaha „makroergickej“ väzby v acylkoenzýmoch A
a mechanizmus enzymových reakcií s koenzýmom A**

L. KOVÁČ

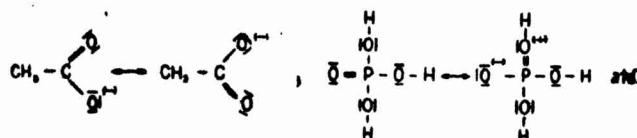
Chemicky zaujímavú a biologicky dôležitú skupinu látok predstavujú v organizmoch zlúčeniny, ktorých hydrolýza je sprevádzaná značnou zmenou voľnej energie, radovo asi 10 kcal (1). Majú zásadný význam v premenách energie v organizme; chemická energia, produkovaná exergonickými reakciami, sa v nich akumuluje a slúži na poháňanie endergonických reakcií alebo na transformáciu v iné formy energie. Okrem toho sú tieto látky chemicky „aktivované“, t. j. javia zvýšenú chemickú reaktivitu. Pretože hydrolýza týchto zlúčenín, sprevádzaná uvoľnením značného množstva energie, predstavuje zvyčajne hydrolýzu jedinej chemickej väzby, usudzovalo sa — a dosiaľ sa často nesprávne traduje (napr. 2) — že energia, uvoľnená hydrolýzou, bola akumulovaná v príslušnej „makroergickej“ väzbe. Preto sa tieto látky nazývali zlúčeninami s „makroergickými väzbami“. Fyzikálne je táto interpretácia protizmyselná, lebo podľa dnešných predstáv o povahe chemickej väzby (3) je naopak tvorba chemickej väzby spojená so značným uvoľnením chemickej energie. Teoretické namietky proti zvyčajnému výkladu „makroergickej“ väzby zhrnuli Hill a Morales (4) a Gillespie a spolupracovníci (5). Jednako, pretože označenie „makroergická väzba“, „makroergické zlúčeniny“ a pod. je veľmi zaužívané, nemožno sa už dnes vyhnúť tomuto termínu, ale je správne — podľa návrhu Kalckara (6a) — používať ho v úvodzovkách s vedomím, že jeho fyzikálny zmysel je iný.

Dnes poznáme 6 typov „makroergických“ zlúčenín. V tab. 1 sú uvedení typickí reprezentanti jednotlivých typov.

Chemické príčiny „makroergického“ charakteru prvých štyroch typov sú dnes v podstate vysvetlené. Prvú Coryell a Kalckar (7) upozornili na to, že reprezentanti všetkých štyroch typov vyznačujú sa tým, že v ich molekule existuje skrížená mezoméria, kým produkty ich hydrolýzy predstavujú mezomérne molekuly. Napr. v acetylfosfáte existuje možnosť dvoch základných mezomérií, ktoré sú vzájomne prekrížené:



kým v produkte hydrolýzy acetylfosfátu, vo fosfátovom a acetátovom ióne, sa obnovuje mezoméria:



Mezomélna energia acylového iónu je 28 kcal/mol (3a), t. j. látka je o 28 kcal/mol stabilnejšia než bez mezomérie. Na vysokej voľnej energii hydrolýzy sa teda podieľa mezomélna stabilizácia produktu hydrolýzy. Pretože mezoméria je vlastnosť molekuly ako celku, ukazuje i táto skutočnosť na nesprávnosť označenia „makroergická väzba“ a vyplýva z nej, že „makroergický“ charakter látok má vlastne príčinu v „mikroergickom“ charaktere produktov ich hydrolýzy.

Oesper (8) a Hill a Morales (4) uviedli neskôr ďalšie faktory, ktoré sa podieľajú, i keď v menšej miere než mezoméria, na „makroergickom“ charaktere uvedených látok. Je to ionizačná energia produktov hydrolýzy u prvých troch typov a neutralizačná energia vytvorenej bázy u štvrtého typu. U fosfoenolpyruvátu je to ďalej energia tautomérskej premeny enolpyruvátu na stabilnejší ketopyruvát. Konečne pri kyseline adenozintrifosforečnej a v menšej miere pri fosfoenolpyruváte je energetická nestabilita podmienená aj elektrostatickým odpudzovaním atómov s rovnakými nábojmi, ktoré je u produktov hydrolýzy zmenšené.

Pri látkach typu adenosylmetioninu je „makroergická“ povaha zapríčinená nesporne prítomnosťou náboja v molekule a nie je špecifický

Tabuľka 1.

Typy „makroergických“ zlúčenín a ich typickí reprezentanti ^a

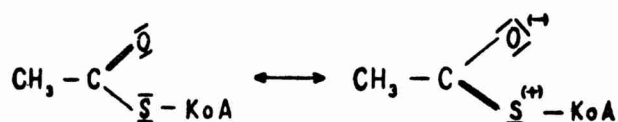
<u>Číslo</u>	<u>Poraha</u>	<u>Reprezentant</u>
1	<i>Acylfosfát</i>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \sim \text{P} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \end{array}$ <i>acetylfosfát</i>
2	<i>Pyrofosfát</i>	$\text{Adenozin} - \text{O} - \text{P} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{O} \sim \text{P} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{O} \sim \text{P} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{OH}$ <i>adenozintrifosfát ^b</i>
3	<i>Enolfosfát</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{COOH} \\ \quad \text{OH} \\ \text{O} \sim \text{P} = \text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <i>fosfoenolpyruvát</i>
	<i>Aminofosfát</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{N} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \text{NH} \sim \text{P} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \\ \parallel \\ \text{NH} \end{array}$ <i>kreatínfosfát</i>
5	<i>Oniové zlúčeniny</i>	$\text{Adenozin} \sim \text{S}^{(+)} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$ <i>S-adenozylmetionín</i>
6	<i>Acylkoenzým A</i>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} - \text{KoA} \end{array}$ <i>acetylkoenzým A</i>

^a „Makroergická“ väzba je označená ~.

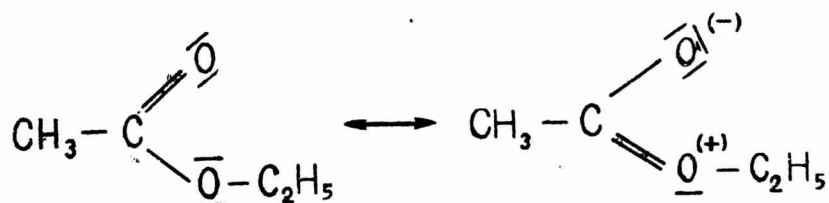
^b Vzorec adenozínu a koenzýmu A nie je rozpísaný. Pre koenzým A je použitý symbol KoA-SH.

viazaná na síru. Preto sú „makroergické“ aj iné óniové zlúčeniny, napr. s kvarterným dusíkom (9).

Uspokojivé vysvetlenie chemických príčin „makroergickej“ povahy látok typu acetylkoenzýmu A dosiaľ neexistuje (10). Domnievame sa, že na rozdiel od predchádzajúceho typu sú tu „makroergické“ vlastnosti špecificky určované prítomnosťou síry v molekule a že k vysvetleniu možno použiť podobných predstáv ako u acetylfosfátu. Podobne ako bol acetylfosfát v dôsledku prekříženej mezomérie energeticky „napnutý“ oproti svojmu hydrolytickému produktu, možno usudzovať, že aj acetylkoenzým A je energeticky „napnutý“ preto, že na jeho mezomárii



bude sa pravá štruktúra podieľať oveľa menej než pri produkte jeho hydrolýzy, acetátovom ióne, kde je mezoméria symetrická, a tiež než u analogickej kyslíkatej zlúčeniny, napr. v octane etylátom:



Možno tu predpokladať podobné pomery ako pri CO_2 , COS a CS_2 , kde sa mezomélna energia znižuje z 32 kcal/mol pre CO_2 na 20 kcal/mol pre COS a na 11 kcal/mol pre CS_2 (3b). Príčinou je neochota síry tvoriť násobné väzby. Najdokonalejšia dvojité väzba vytvára sa prekrytím dvoch rovnako veľkých p -orbitov (11), čo u väzby medzi C a S nie je splnené. Preto fyzikálne údaje (12) sú značne odlišné pre $\text{C}=\text{S}$ väzbu oproti väzbe $\text{C}=\text{O}$ a pri porovnaní s údajmi pre iné väzby nasvedčujú, že formula $\text{C}=\text{S}$ neodpovedá úplne skutočnosti. V súhlase s tým sú i údaje o chemických vlastnostiach látok, v ktorých formálne vystupuje dvojité väzba medzi uhlíkom a sírou (13). Reálny stav je niekde uprostred medzi dvojitou a jednoduchou väzbou, pričom sa zdá, že nejde o jednoduchú väzbu čisto polárneho charakteru $\text{C}-\text{S}^-$, ale skôr o útvar biradikálového typu

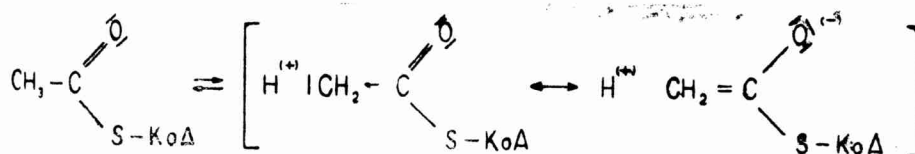
$\dot{\text{C}}-\dot{\text{S}}$. Preto schopnosť síry zúčastňovať sa konjugovaných systémov je obmedzená (14) a mimoriadna farebnosť monomérnych aromatických tiónov, ktorá by zdanlivo nasvedčovala proti týmto názorom, má svoju príčinu nie v ľahkej schopnosti konjugácie, ale v ľahkosti prechodu elektrónov v týchto látkach zo singletového do tripletového, teda vlastne biradikálového stavu (15). Možno i absorpčný pás acylkoenzýmov A pri 263 m μ , o ktorom bude zmienka neskôr, možno čiastočne vysvetliť touto ľahkosťou singlet-tripletového prechodu.

To všetko opodstatňuje tvrdenie, že mezoména energia acetylkoenzýmu A bude nižšia než jeho kyslíkatých analógov a že rozdiel v mezoménych energiách acetylkoenzýmu A a acetátu má podstatný podiel na veľkej zmene voľnej energie pri hydrolýze acetylkoenzýmu A; druhým faktorom môže byť, ako v prípade acetylfosfátu, energia ionizácie vytvorenej kyseliny octovej a voľného koenzýmu A.

Merania vykonané v poslednom čase ukazujú, že energia hydrolýzy „makroergických“ zlúčenín, vypočítaná pre podmienky, aké existujú v bunke, je podstatne nižšia, než sa predpokladalo (16, 17) a sú vážnym podporením Gillespieho názoru (5), novšie opäť vysloveného (18), že špecifická úloha „makroergických“ látok môže byť skôr pochopená zo štúdia mechanizmu reakcií, ktorých sa účastnia, než iba z ich termodynamických vlastností. Predstavy, uvedené vyššie, nestrácajú svoju cenu ani pri uvažovaní látok typu acetylkoenzýmu A z toho hľadiska.

Aktivácia acetátu s koenzýmom A je dvojakého druhu. Aktivácia karboxylu umožňuje acetylkoenzýmu A fungovať ako biologickému acetylačnému agens. Táto aktivácia má svoju príčinu v ľahkosti, s akou sa tvorí radikál $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ v dôsledku termodynamickej nestability C-S väzby. Acetylačné schopnosti acetylkoenzýmu A majú tu tú istú príčinu, ako pri chloridoch a anhydridoch kyselín; preto sa už oddávna používajú aj v organickej chémii tiokyseliny ako acyločné činidlá (19). Enzymová acetylácia aromatických amínov má svoju neenzymovú analógiu v búrlivej acetylácii anilínu s tioacetátom (20).

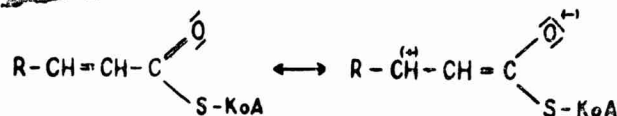
Pri druhom type aktivácie je aktivovaný metyl, čo umožňuje účasť acetylkoenzýmu A v enzymových reakciách typu aldolovej kondenzácie (syntéza citrátu z oxalacetátu, malátu z glyoxalátu, β -hydroxy- β -metylglutarátu z acetoacetátu). Na rozdiel od Lipmanna (21), ktorý hľadá príčinu tejto aktivácie v málo pravdepodobnej enolizácii karbonylového kyslíku acetylkoenzýmu A, domnievame sa, že podstatnú úlohu tu má acidifikácia vodíku v α -polohe ku karboxylu, zapríčinená hyperkonjugáciou



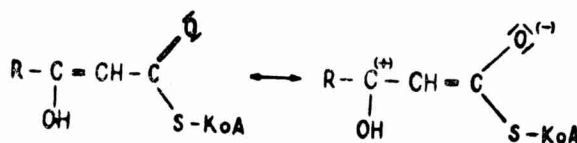
Táto hyperkonjugácia je pri acetylkoenzýme A väčšia než pri kyseline octovej, kde jej bráni mezoméria karboxylovej skupiny.

Konečne v reakciách typu Claisenovej kondenzácie (syntéza β -ketoacylkoenzým A) uplatňuje sa súčasne aktivácia karboxylu v jednej a metylu v druhej skupine. Tieto predstavy podopiera zistenie, že v neenzymovej Claisenovej kondenzácii je etyltioacetát reaktívnejší než etylacetát (22).

Účasť koenzýmu A pri oxydácii mastných kyselín môže byť čiastočne vysvetlená tým, že kondenzácia vyšších mastných kyselín s koenzýmom A prevádza ich do rozpustného stavu. No možno uvažovať i o účasti koenzýmu A z hľadiska mechanizmu týchto reakcií. Zvlášť si zasluhuje pozornosť mezoméria v $\alpha\beta$ -nenасыtených acylkoenzýmoch A:

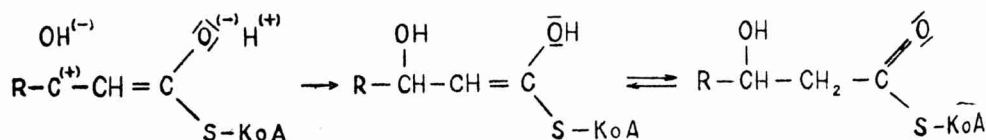


K tejto mezomérii vo voľných $\alpha\beta$ -nenasýtených kyselinách asi nedochádza alebo len vo veľmi malom stupni (23,24), lebo jej bráni mezoméria v karboxyle. Naproti tomu pre mezomériu v $\alpha\beta$ -nenasýtených acylkoenzýmoch A existujú experimentálne doklady: Absorpčný pás dvojitej väzby, ktorý je u krotonátu pri 204 m μ , posúva sa u krotonylkoenzýmu A a jeho syntetických analógov na 224 m μ a pás tioesterovej skupiny z 233 m μ pre tioacetát na 263 m μ pre krotonylkoenzým A (25). β -Ketoacylkoenzým A v roztoku silne enolizujú a za rovnováhy je v roztoku viac enolu než pri voľných β -ketokyselinách (25) [to isté platí i pre ester acetotiooctovej kyseliny (22)], lebo enol je stabilizovaný mezomériou



Mezoméria $\alpha\beta$ -nenasýtených acylkoenzýmov. A spôsobuje aktiváciu $\alpha\beta$ polohy v nasýtených acylkoenzýmoch A a mohla by teda uľahčovať a favorizovať $\alpha\beta$ -dehydrogenáciu. Je známe, že reverzibilita oxydácie mastných kyselín je limitovaná acyldehydrogenázou. Skutočnosť, že dehydrogenácia nenasýtených acylkoenzýmov A potrebuje iný enzým než dehydrogenácia acylkoenzýmov A (26,27,28), podporuje názor, že v mechanizme dehydrogenácie by uvedený efekt mohol mať dôležitú úlohu.

Mezoméria nenasýtených acylkoenzýmov A umožňuje aj orientovanú adíciu vody na dvojitú väzbu. Je zrejmé, že OH⁽⁻⁾ ión bude priťahovaný kladným nábojom na uhlíku pravej mezomérnej štruktúry:



V poslednom čase hromadia sa údaje pre niektoré enzýmové reakcie o prechodnej existencii komplexu acyl-enzým, v ktorom je substrát viazaný na bielkovinu „makroergickou“ väzbou (viď napr. 6b). Tejto väzby sa účastní síra, a preto možno spomínané predstavy rozšíriť i na tento typ „makroergickej“ väzby.

Súhrn

Práca je pokusom o vysvetlenie chemických príčin „makroergickej“ povahy látok, obsahujúcich v molekule koenzým A. Za hlavnú príčinu sa považuje neochota síry vytvárať násobné väzby. Táto neochota znižuje mezomérny efekt v acylkoenzýmoch A analogicky ako skrížená mezoméria v acylfosfátoch a tak podmieňuje ich termodynamickú nestabilitu. Na základe tejto predstavy je diskutovaný mechanizmus aktivácie acetátu a oxydácie mastných kyselín.

Literatúra

1. F. Lipmann: *Advances in Enzymol.* **1**, 99 (1941).
2. E. Baldwin: *Dynamic Aspects of Biochemistry*. 2. vyd., str. 76. Cambridge Univ. Press, Cambridge 1949.
3. L. Pauling: *The Nature of Chemical Bond*. 2. vyd. Cornell Univ. Press, Ithaca 1945. a str. 202. b str. 139.
4. T. L. Hill, M. F. Morales: *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 1656 (1951).
5. R. S. Gillespie, G. A. Maw, C. A. Vernon: *Nature* **171**, 1147 (1953).
6. W. D. McElroy, B. Glass (red.): *A Symposium on the Mechanism of Enzyme Action*. The John Hopkins Press, Baltimore 1954. a H. M. Kalckar, str. 739. b E. Racker, str. 464.
7. H. M. Kalckar: *Chem. Rev.* **28**, 71 (1941).
8. P. Oesper: *Arch. Biochem.* **27**, 255 (1950).
9. S. G. A. Alivisatos, D. W. Wooley: *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 1065 (1955).
10. O. Lindberg, L. Ernster: *Protoplasmatologia III*, A 4, 1 (1954); ruský preklad v *Problemy fiziologii*, Izd. inostr. lit., Moskva 1957, str. 172.
11. C. K. Ingold: *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, str. 75. 1953.
12. M. V. Vol'kenštejn: *Strojenije i fizičeskije svojstva molekul*. Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskva-Leningrad 1955.
13. E. Campaigne: *Chem. Rev.* **39**, 1 (1946).
14. A. Mangini, R. Passerini: *Experientia* **12**, 49 (1956).
15. G. N. Lewis, M. Kasha: *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 994 (1955).
16. A. S. Bernhard: *J. Biol. Chem.* **218**, 961 (1956).
17. G. E. Vladimirov, V. G. Vlasova, A. I. Kolotilova, S. N. Lyzlova, N. S. Pantelejeva: *Biochimija* **22**, 963 (1957).
18. U. L. Hart: *Feder. Proc.* **16**, 193 (1957).
19. B. Pawlewski: *Ber.* **31**, 661 (1898).
20. B. Pawlewski: *Ber.* **35**, 110 (1902).
21. F. Lipmann: *Harvey Lectures* **44**, 99 (1950); cit. podľa S. Ochoa: *Advances in Enzymol.* **15**, 183 (1954).
22. R. B. Baker, E. E. Reid: *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1567 (1929).
23. A. E. Remick: *Electronic Interpretations of Organic Chemistry*, Wille, N. York 1945; ruský preklad 1950, str. 199.
24. W. Hückel: *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, 1. Band, str. 556. Geest et Portig, Leipzig 1956.
25. F. Lynen, S. Ochoa: *Biochem. Biophys. Acta* **12**, 299 (1953).
26. R. G. Langdon: *J. Biol. Chem.* **226**, 615 (1957).
27. W. Seubert, G. Greull, F. Lynen: *Angew. Chemie* **69**, 359 (1957).
28. A. de Waard, G. Popják: *Biochem. J.* **68**, 6P (1958).

Do redakcie dodané 5. V. 1958

Природа „макроэргической” связи ацилкоэнзимов А и механизм реакций с коэнзимом А

Л. Кобач

Выводы

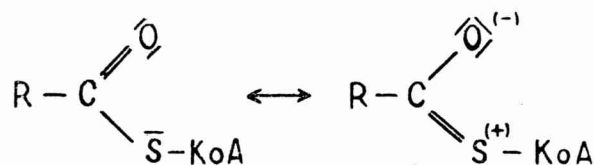
Работа является опытом для выяснения химических причин «макроэргической» природы веществ, содержащих в молекуле коэнзим А. Главной причиной является нерасположенность серы образовать кратные связи, которая уменьшает мезомерный эффект в ацилкоэнзимах А, аналогически как перекрещенная мезомерия в ацилфосфатах и тем обуславливает их термодинамическую нестабильность. На основании этого представления есть разобран механизм активации ацетата и окисления жирных кислот.

The Nature of „High-Energy” Bond in Acylcoenzymes A and the Mechanism of Enzyme Reactions with Coenzyme A

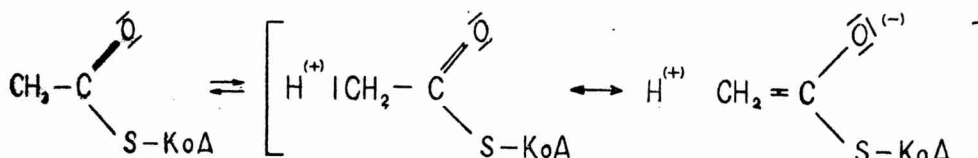
L. Kováč

Summary

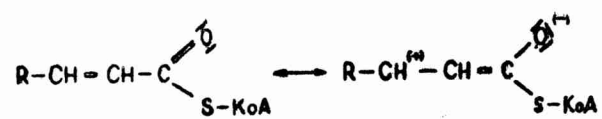
An attempt is made to explain the „high-energy” nature of acylcoenzymes A. It is assumed that high free energy of hydrolysis of acylcoenzymes A is due to the differences in the mesomeric energy between acylcoenzyme A and free acyl ion; the mesomeric energy of acylcoenzyme A resulting from mesomery



should be much smaller than that of its oxygen analogue because of the disoblignance of sulphur to form multiple bonds. On the basis of this suggestion mechanisms of some enzymic reactions with coenzyme A are discussed. Whereas the reason of the carboxyl activation in acetylcoenzyme A lies in the thermodynamic instability of C-S bond, acidification of hydrogen in the α -position, due to hyperconjugation



plays the main role in the methyl activation. Only a slight mesomery in saturated acylcoenzymes A results in a stronger mesomery in unsaturated acylcoenzymes A:



This mesomery facilitates and favours $\alpha\beta$ dehydrogenation in saturated acylcoenzymes A and also determines the oriented addition of water on the double bonds with the formation of β -hydroxyacylcoenzymes A.

ACTA FACULTATIS RERUM NATURALIUM UNIVERSITATIS COMENIANAE

je fakultný zborník určený k publikáciám vedeckých prác interných a externých učiteľov našej fakulty, interných a externých aspirantov a našich študentov. Absolventi našej fakulty môžu publikovať práce, v ktorých spracovávajú materiál získaný za dobu pobytu na našej fakulte. Redakčná rada vyhradzuje si právo z tohto pravidla urobiť výnimku.

Publikovať možno v jazyku slovenskom alebo českom, prípadne v ruskom alebo anglickom, francúzskom alebo nemeckom. Práce podané na publikovanie majú byť písané strojom na jednej strane papiera, ob riadok, tak aby jeden riadok tvorilo 60 úderov a na stránku pripadlo 30 riadkov. Rukopis treba podať dvojmo a upraviť tak, aby bolo čo najmenej chýb a preklepov. Nadmerný počet chýb združuje tlač a ide na účet autora.

Rukopis upravte tak, že najprv napíšete názov práce, pod to meno autora s plným titulom. Pracovisko, pokiaľ je na našej fakulte, sa neuvádza. Iba tam, kde je viac spolupracovníkov a niektorý z nich je z mimofakultného pracoviska, sa uvádzajú všetky pracoviská. Tiež tam, kde práca bola vypracovaná na dvoch pracoviskách, treba ich obidve uviesť.

Fotografie načím podať na čiernom lesklom papieri a uviesť zmenšenie a text pod obrázok. Kresby treba previesť tušom na priehľadnom papieri (pauzák) alebo na rysovacom papieri a taktiež uviesť zmenšenie a text pod obrázok.

Každá práca musí mať rezumé v ruskom a niektorom západnom jazyku. K prácam, publikovaným v cudzom jazyku, načím pripojiť rezumé v slovenskom (českom) jazyku a v jazyku západnom v prípade publikácie v ruskom jazyku alebo v ruskom jazyku v prípade publikácie v jazyku západnom. **Nezabudnite pri rezumé uviesť vždy názov práce a meno autora v rovnakom poradí ako v základnom texte.** Za správnosť prekladu zodpovedá autor.

Autori dostávajú stĺpcové a zalomené korektúry, ktoré treba do 3 dní vrátiť. Rozsiahlejšie zmeny počas korektúry idú na farchu autorského honoráru. Každý autor dostane okrem príslušného honoráru i 50 separátov.

Redakčná rada

O B S A H

STANKOVIANSKY S., KUBÍN J.: Použitie chromato-polarografickej metódy na analýzu anorganických látok I.	59
STANKOVIANSKY S., KUBÍN J.: Použitie chromato-polarografickej metódy na analýzu anorganických látok II.	69
STANKOVIANSKY S., KUBÍN J.: Použitie chromato-polarografickej metódy na analýzu anorganických látok III.	79
STANKOVIANSKY S., KUBÍN J.: Použitie chromato-polarografickej metódy na analýzu anorganických látok IV.	89
FURDÍK M., SUTORIS V., DRÁBEK J.: O synergetikách pyretra (II)	99
FURDÍK M., DRÁBEK J.: O synergetikách pyretra (III)	109
FURDÍK M., HRNČIAR P., VAČOKOVÁ V.: O ftalidoch a indandiónoch — (1,3) (IV)	117
TAMCHYNA J., ZEMANÍK J., DOHNÁLOVÁ V.: Príspevok k spoznaniu obsahu a účinnosti buxusových alkaloidov	123
KOVÁČ L.: Povaha „makroergickej“ väzby v acylkoenzýmoch A a mechanizmus enzymových reakcií s koenzýmom A	135
СТАНКОВЯНСКИЙ С., КУБИН И.: Применение хромато-полярографического метода к анализу анорганических веществ I.	68
СТАНКОВЯНСКИЙ С., КУБИН И.: Применение хромато-полярографического метода к анализу анорганических веществ II.	77
СТАНКОВЯНСКИЙ С., КУБИН И.: Применение хромато-полярографического метода к анализу анорганических веществ III.	87
СТАНКОВЯНСКИЙ С., КУБИН И.: Применение хромато-полярографического метода к анализу анорганических веществ IV.	98
ФУРДИК М., СУТОРИС В., ДРАБЕК Й.: О синергетиках пиретра (II)	107
ФУРДИК М., ДРАБЕК Й.: О синергетиках пиретра (III)	115
ФУРДИК М., ГРНЧАР Р., ВАЧОКОВА В.: О фталидах и индаидонах — (1,3) (IV)	122
ТАМХИНА Й., ЗЕМАНИК Й., ДОГНАЛОВА В.: Заметка к определению количества и действия буксусовых алкалоидов	134
КОВАЧ Л.: Природа „макроэргической“ связи ацилкоэнзимов А и механизм реакций с коэнзимом А	142
STANKOVIANSKY S., KUBÍN J.: Anwendung der chromato-polarographischen Methode bei der Analyse anorganischer Stoffe (I)	68
STANKOVIANSKY S., KUBÍN J.: Anwendung der chromato-polarographischen Methode bei der Analyse anorganischer Stoffe (II)	77
STANKOVIANSKY S., KUBÍN J.: Anwendung der chromato-polarographischen Methode bei der Analyse anorganischer Stoffe (III)	87
STANKOVIANSKY S., KUBÍN J.: Anwendung der chromato-polarographischen Methode bei der Analyse anorganischer Stoffe (IV)	98
FURDÍK M., SUTORIS V., DRÁBEK J.: Über Synergisten des Pyrethrums (II)	107
FURDÍK M., DRÁBEK J.: Über synergisten des Pyrethrums (III)	115
FURDÍK M., HRNČIAR P., VAČOKOVÁ V.: ÜBER phthalide und Indandione-(1, 3) (IV)	122
TAMCHYNA J., ZEMANÍK J., DOHNÁLOVÁ V.: Ein Beitrag zur Kenntnis der Buxusalkaloide und ihrer Wirkung	134
KOVÁČ L.: The Nature of „High-Energy“ Bond in Acylcoenzymes A and the Mechanism of Enzyme Reactions with Coenzyme A	142